

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur

CINETIQUE DE MISE EN EQUILIBRE DES SOLUTIONS
EAU - ANHYDRIDE PERCHLORIQUE AU VOISINAGE DE L'ACIDE ANHYDRE

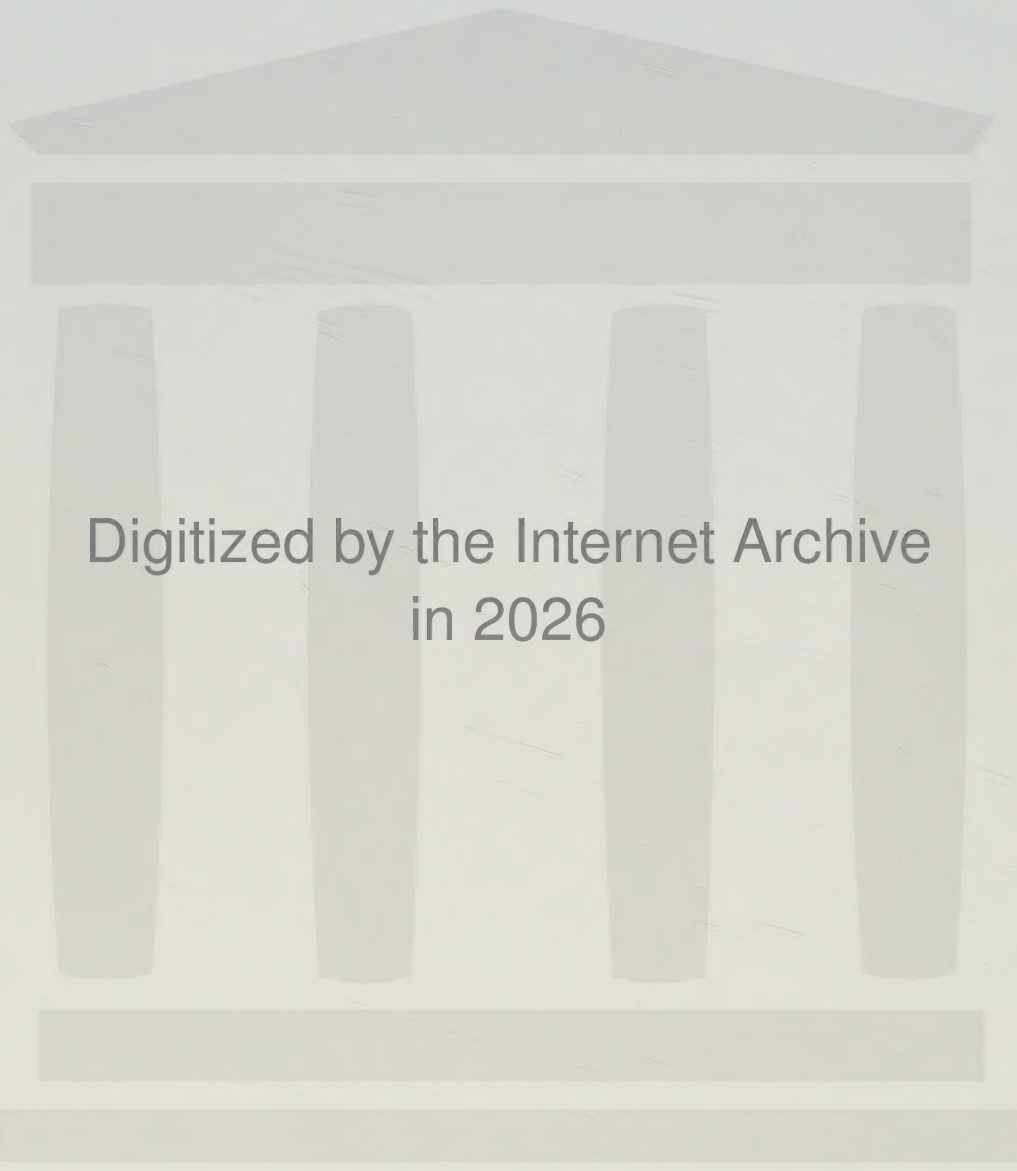
par

Jean Claude MAUPETIT

Licencié ès Sciences Physiques (Mention Chimie)
Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 15 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. A. POTIER,	Président
	M. M. MAURIN,	Assesseurs
	M. R. GAUFRÈS,	
	M ^{me} J. POTIER,	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0025

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur Ingénieur

CINETIQUE DE MISE EN EQUILIBRE DES SOLUTIONS

EAU - ANHYDRIDE PERCHLORIQUE AU VOISINAGE DE L'ACIDE ANHYDRE

par

Jean Claude MAUPETIT

Licencié ès Sciences Physiques (Mention Chimie)
Ingénieur E.N.S.C.M.

Soutenue le 15 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. A. POTIER,	Président
	M. M. MAURIN,	} Assesseurs
	M. R. GAUFRÈS,	
	M ^{me} J. POTIER,	

UNIVERSITEIT DE WURTEMBERG

FACULTÉ DES SCIENCES

1885

Précis de la chimie organique
par M. L. B. B. B.

CHIMIE ORGANIQUE

PAR M. L. B. B. B.



Doyen : P. DUMONTET

Assesseurs : Ch. SAUVUGE - M. MAURIN

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULAS
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET
G. CAUQUIL	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	- Chimie Organique
M. J.P. ROIG	- Physique
M. P. CHATELAIN	- Minéralogie et Cristallographie
Mle.O. TUZET	- Zoologie
M. G. COUCHET	- Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	- Chimie-Physique
Mle A.M. VERGNOUX	- Physique
M. J. AVIAS	- Géologie
M. P. VIELES	- Chimie
M. J. RABINOVITCH	- Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	- Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	- Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	- Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	- Biologie Végétale

M. R.	JOUTY	-	Physique
M. P.	DUMONTET	-	Physique
M. R.	LEGENDRE	-	Zoologie
M. I.	ASSENMACHER	-	Physiologie Animale
M. A.	CASADEVALL	-	Chimie Organique
M. B.	PISTOULET	-	Physique
M. Ch.	ROUMIEU	-	Analyse Supérieure
M. J.	ROBIN	-	Physique
M. A.	POTIER	-	Laboratoire des Acides Minéraux
M. R.	LAFONT	-	Physique
M. R.	JACQUIER	-	Chimie
M. J.	FALGUEIRETTES	-	Minéralogie
M. J.	REGNIER	-	Chimie
Mme J.	CHARLES	-	Mathématiques
M. P.	CAILLON	-	Physique
M. J.	ROUZAUD	-	Chimie
M. Ch.	SAUVAGE	-	Botanique
M. H.	CHRISTOL	-	Chimie (E.N.S.I.)
Mme G.	VERNET	-	Biologie Animale
M. L.	CECCHI	-	Physique
M. H.	ANDRILLAT	-	Astronomie
M. M.	SAVELLI	-	Physique
M. M.	MATTAUER	-	Géologie
M. L.	EUZET	-	Zoologie
M. C.	DELOUPY	-	Physique
M. L.	GRAMBAST	-	Botanique
M. A.	BONNET	-	Botanique
M. G.	LAMATY	-	Chimie
M. R.	MARTY	-	Psychophysiologie

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. DE POUQUES	-	Botanique (C.S.U. P.)
M. P. MURAOUR	-	Géophysique Appliquée
M. G. TOURNE	-	Chimie
M. J. REMY	-	Géologie
M. P. DEMANGEON	-	Géologie
Mme S. ROBIN	-	Physique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	-	Géologie (C.S.U. P.)
M. E. GROUBERT	-	Physique
Mme H. GUASTALLA	-	Biologie Physico-Chimique
M. F. PROUST	-	Géologie
Mle A. BAILLETTE	-	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. A. BASSOMPIERRE	-	Physique
M. M. MAURIN	-	Chimie
M. N. ROBY	-	Mathématiques
Mme N. PARIS	-	Physiologie Végétale
M. J. PARIS	-	Zoologie
M. R. GAUFRES	-	Chimie
M. J. SOULIER	-	Chimie (C.S.U. P.)
M. G. BOUGNOT	-	Physique
M. R. LENEL	-	Biologie Animale

Professeurs associés :

M. E. AKUTOWICZ	-	Mathématiques
M. A. MICALI	-	Mathématiques
M. C. VAGO	-	Biologie Animale
M. K. KOHLER	-	Biochimie

Maîtres de Conférences :

M. P.	MOLINO	-	Mathématiques
M. Y.	GUITTON	-	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M. G.	BOMBRE	-	Physique (C.S.U. P.)
M. C.	PUISSEGUR	-	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M. P.	VIALLET	-	Chimie (C.S.U. P.)
M. J.M.	MORETTI	-	Chimie
M. L.	THALER	-	Géologie
M. J.	LEGRAND	-	Physiologie Animale
M. M.	ROUZEYRE	-	Physique
M. P.	SABATIER	-	Mathématiques
M. Ch.	CASTAING	-	Mathématiques
M. J.D.	BAYLE	-	Physiologie Animale
Mme M.	HAKIM	-	Mathématiques
M. R.	HAKIM	-	Mathématiques
M. M.	BAUSSET	-	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. G.	LOUPIAS	-	Mathématiques
M. G.	MASCHERPA	-	Chimie
M. C.	GOUT	-	Physique
M. R.	JONARD	-	Botanique
M. F.	LAPSCHER	-	Physique
M. C.	COMBES	-	Zoologie (C.S.U. P.)
M. B.	BRUN	-	Chimie Physique
M. M.	DENIZOT	-	Biologie Végétale
M. L.	KAISER	-	Physique (C.S.U. P.)
M. L.	GIRAL	-	Chimie
M. A.	COMMEYRAS	-	Chimie
M. M.	AMANIEU	-	Sciences et Techniques de l'Eau (Hydrobiologie et Mariculture)

Maître de Conférences associé :

M. Y. CORMARY - Géologie

Chargés d'Enseignement :

M. M. LEFRANC - Mathématiques

M. R. MARTY - Mathématiques

M. PIETRASANTA - Chimie

INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE

Professeur titulaire :

M. R. CORRIU - Chimie

Maîtres de Conférences :

M. CANO - Physique

M. FILLARD - Physique

M. GARCIA - Métallurgie - Génie Mécanique

M. J.P. TRILLES - Biologie

M. G. BORDURE - Physique

M. L. LASSABATERE - Electricité - Electronique

M. G. LECOY - Génie Electrique

M. J.P. TRILLES - Biologie Appliquée

Maître de Conférences associé :

M. JOUANNA - Génie Civil

Chargé d'Enseignement :

M. ESCOUFIER - Mathématiques

A MES ENFANTS,

A MA FEMME.

A MA FAMILLE.

A Monsieur A. POTIER, Professeur

A Madame J. POTIER, Maître de Recherche

HOMMAGES RESPECTUEUX ET RECONNAISSANTS.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Acides Minéraux de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur A. POTIER.

Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma gratitude pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches.

Je remercie Monsieur le Professeur M. MAURIN et Monsieur le Professeur R. GAUFRES, qui ont bien voulu juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame J. POTIER, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer, et pour avoir accepté d'être membre du jury.

Mes remerciements vont également à la D.R.M.E. qui m'a donné les moyens de réaliser ce travail, et plus particulièrement au Colonel DUFFET qui l'a suivi.

Je ne saurais passer sous silence les conseils que m'a apporté le Centre de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Je n'oublierais pas ce que je dois au personnel technique, en particulier Mademoiselle COUDERC, notre secrétaire, et Monsieur VIALA, notre souffleur de verre.

Que tous mes camarades de laboratoire soient également assurés de ma profonde sympathie.

Le Laboratoire des Acides Minéraux, associé au centre nationale de la recherche scientifique, remercie ce dernier et la D.R.M.E. pour l'aide matériel qu'il lui ont apportée.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. PRETTE,
Directeur de l'institut de recherches sur la catalyse, et Monsieur
le Professeur S. J. TEICHNER qui ont accepté de mettre à notre dis-
position le service de spectrométrie de masse.

Que Monsieur V. DUCARME qui dirige ce service ainsi que son
équipe soient assurés de ma gratitude pour sa précieuse et amicale
collaboration.

REACTIONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

par Jean-Claude MAUPETIT

(Laboratoire des Acides Minéraux, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, Montpellier)

INTRODUCTION GENERALE

Depuis 1958, l'acide perchlorique a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire des Acides Minéraux. Ils ont permis de mieux comprendre le comportement de cet acide assez extraordinaire puisque, parmi les oxoacides étudiés jusqu'à maintenant, il est le seul à ne donner lieu à aucune liaison hydrogène à l'état liquide comme l'a montré PAVIA (1).

Là, ne se borne pas sa singularité. Ses interactions avec l'eau sont *les plus fortes et de type chimique*, concourant à la formation de huit hydrates successifs du proton avec le plus connu d'entre eux, l'oxonium H_3O^+ (2). Ses interactions avec son anhydride sont *de type purement physique* ; Cl_2O_7 est aussi inerte vis à vis de lui qu'un solvant comme le tétrachlorure de carbone (1).

Sans aller plus avant dans cet aperçu historique sur lequel on reviendra plus en détail, il convient de signaler le phénomène le plus étonnant qui est à l'origine de ce travail. BARRAL, au laboratoire, constatait en 1967 que la conductivité de l'acide fraîchement distillé évolue pendant deux heures environ. Ce phénomène peut à première vue être rapproché de celui trouvé pour l'acide phosphorique (3) quoiqu'il soit finalement de nature différente.

L'explication des faits purement expérimentaux découverts en 1967 a nécessité la mise en oeuvre de trois techniques fondamentalement différentes qui font l'objet du présent travail.

Les conductivités électriques qui ont permis de suivre en continu la cinétique du phénomène et de démontrer le rôle prépondérant de certaines particules du milieu.

L'étude des phénomènes d'échange ^{16}O - ^{18}O entre les oxygènes liés au chlore et les oxygènes engagés dans l'ion oxonium, qui a confirmé cette première conclusion.

Enfin la spectroscopie Raman qui a montré de façon irréfutable la présence de Cl_2O_7 et ClO_4^- dans l'acide anhydre et les augmentations simultanées de leur concentration en fonction du temps.

L'exposé de ce travail sera divisé en parties indépendantes.

La première partie comporte deux chapitres : dans le premier sont rappelées les conclusions auxquelles BARRAL est arrivé, ce qui permet d'éclairer la suite de cet exposé; le second chapitre est constitué par l'étude des cinétiques à l'aide de nouvelles mesures de conductivité électrique. C'est la suite naturelle du travail de BARRAL.

Dans la seconde partie le rôle prépondérant de Cl_2O_7 est mis en évidence par l'étude des phénomènes d'échange entre les oxygènes de l'ion oxonium et les oxygènes liés au chlore.

Dans la troisième partie, consacrée à une double étude quantitative en spectrographie Raman, les justifications de l'ensemble des hypothèses de ce travail sont apportées. Dans le premier chapitre la présence de Cl_2O_7 dans l'acide anhydre est démontrée : il en est de même pour celle de l'ion perchlorate. La cinétique d'évolution de l'acide fraîchement distillé est ainsi "visualisé". Dans le second, une étude quantitative des solutions autour de l'acide perchlorique est réalisée.

Chacune de ces trois parties comporte en annexe la description des détails expérimentaux propres aux techniques de mise en oeuvre.

REACTIONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

I - ETUDE DES CINETIQUES DE MISE EN EQUILIBRE PAR CONDUCTIVITE

par Jean-Claude MAUPETIT

(Laboratoire des Acides Minéraux, associé au C.N.R.S.

Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, Montpellier)

A - INTRODUCTION

Les phénomènes mis en évidence lors d'une étude des conductivités électriques des solutions d'acide perchlorique et d'eau, aussi bien que d'acide perchlorique et d'anhydride perchlorique sont à l'origine de ce travail. En effet, on a pu observer qu'un acide perchlorique fraîchement distillé suivant la méthode décrite par MASCHERPA (4) a une conductivité qui croît dans le temps. A 25°C, il faut attendre cent minutes pour que celle-ci se stabilise.

I - Facteur chimique

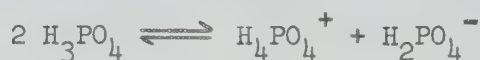
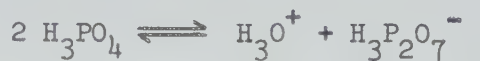
Ceci aurait pu être attribué à une décomposition de cet acide réputé instable. Or une étude de ZINONIEV et TSENTSIPER (5) sur la décomposition thermique de l'acide absolu, à différentes températures, a montré qu'à 40°C, température minimum à laquelle cette étude a été faite, la période d'induction de la décomposition est de l'ordre de 480 minutes et que la vitesse maximum de libération de l'oxygène, au-delà de ce temps d'induction est atteinte au bout de 300 minutes. Ce qui est beaucoup plus lent que le phénomène de variation de la conductivité électrique.

II - Facteur physico-chimique

On aurait pu penser à une décomposition catalysée par les électrodes de mesure des conductivités. Ce processus aussi a été éliminé puisque le remplacement des électrodes platinées par des électrodes en platine brillant puis par des électrodes en or, a conduit rigoureusement aux mêmes résultats.

III - Influence des constituants des équilibres de dissociation

Il a donc fallu rechercher l'explication de ces phénomènes ailleurs que dans les phénomènes de décomposition . On doit alors noter que l'acide phosphorique absolu fraîchement préparé subit une mise en équilibre lente (3 semaines pour stabiliser la conductivité), que NN. GREENWOOD et A. THOMPSON (3) expliquent à partir des équilibres suivants



Ceci est à rapprocher de l'observation suivante : la réaction entre l'anhydride perchlorique et l'eau n'est pas une réaction violente comme pour tous les anhydrides d'acides forts, elle passe par l'intermédiaire d'une émulsion (goutte huileuse) qui se solubilise lentement. On est amené à penser que les deux cinétiques de mise en équilibre doivent être voisines : une identité de rôle pour Cl_2O_7 et $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ peut alors être envisagée .

En conséquence, il a paru qu'une explication possible résidait dans une autodissociation de l'acide perchlorique anhydre.

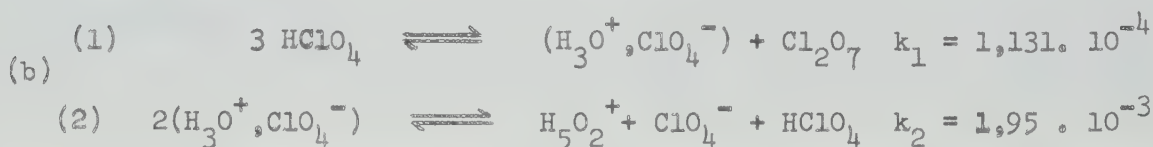
Ce type d'équilibre, qui est maintenant bien connu pour l'acide nitrique depuis les travaux d'INGOLD (6) en Angleterre, et de CHEDIN (7) en France et pour l'acide sulfurique depuis ceux de GILLESPIE (8) en particulier, n'avait pas été étudié dans le cas de l'acide perchlorique.

En effet, utilisant le procédé de calcul que LEE et MILLEN (9) ont employée pour rendre compte, par des mesures de conductivité électrique , de l'autoionisation de l'acide nitrique, N. BOUT et J. POTIER (10) ont montré qu'un accord satisfaisant avec l'expérience est obtenu en admettant l'équilibre d'autodeshydratation :



Des expériences d'électrolyse de HClO_4 absolu ont confirmé que les particules perchloriques n'apparaissent qu'à l'anode et que seul de l'hydrogène se dégage à la cathode. Ceci élimine, donc, la possibilité d'un comportement basique du solvant acide perchlorique et l'existence des ions ClO_3^+ et H_2ClO_4^- , justifiant ainsi le choix des particules intervenant dans l'équilibre.

Cependant des mesures cryoscopiques autour du monohydrate de l'acide perchlorique faites par D. MASCHERPA (II) jointes à des mesures précises de tension de vapeur faites par LAVINA (I2) et PAVIA (I) ont conduit à remplacer cette expression simple (a) par le double équilibre :



où $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$ est une paire ionique.

Simultanément WJ.DUERST (I3) à partir de mesure de glissements chimiques très précises du proton sur les mélanges $\text{DClO}_4 - \text{HClO}_4$ et utilisant le fait que l'hydrogène, quand il est minoritaire par rapport au deutérium vient se fixer sur H_3O^+ plutôt que sur HClO_4 , a été amené lui aussi à conclure à l'existence du dihydrate du proton, H_5O_2^+ , dans l'acide anhydre.

Dans le cadre de l'hypothèse (b) les accords obtenus avec les expériences sont excellents notamment pour les conductivités électriques comme l'ont montré G. MASCHERPA, J. et A. POTIER (I4).

On est donc amené à conclure que l'apparition ou la disparition de certaines de ces espèces, est responsable de la cinétique observée, étant entendu qu'à l'instant zéro des expériences l'acide est hors d'équilibre.

B - RAPPEL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BARRAL (I5)

En 1967, J.P. BARRAL, dans une étude plus générale sur la nature des particules, assurant la conductivité, a effectué un travail préliminaire sur les divers aspects de la mise en équilibre des solutions perchloriques.

On rappelle, d'abord brièvement ces résultats expérimentaux. Ils ont permis d'éclaircir la situation et de fournir une base de réflexion pour les modifications à apporter pour la suite de ce travail.

I - Evolution spontanée de la conductivité des solutions HClO_4 - H_2O voisines de la composition HClO_4

Les solutions sont préparées dans le tube de mesure placé sur la colonne à distiller. L'évolution vers l'équilibre est bloquée en maintenant le tube laboratoire à la température de l'air liquide.

On enregistre les variations de conductivité dans le temps après réchauffement.

On constate :

- que la conductivité des solutions "diluées" croît avec le temps et se stabilise au bout d'un temps variable, de l'ordre de 200 minutes.

- que la vitesse "initiale" dx/dt semble décroître à dilution croissante.

Naturellement la conductivité d'équilibre croît à concentration décroissante.

II - Evolution spontanée de la conductivité des solutions HClO_4 - Cl_2O_7 .

Les mélanges sont préparés comme précédemment (blocage de la cinétique par refroidissement à la température de l'air liquide).

On constate :

- que la conductivité des solutions décroît avec le temps.

- que le temps de stabilisation est plus court lorsque la concentration augmente.

- que la vitesse initiale croît à concentration croissante en Cl_2O_7 .

Naturellement la conductivité d'équilibre décroît à concentration croissante.

III - Evolution de la conductivité des solutions de concentrations variées auxquelles on ajoute Cl_2O_7

On ajoute des quantités de Cl_2O_7 à des solutions "diluées" et concentrées d'acide perchlorique. On admet que l'instant zéro correspond à la remise à température ambiante.

On constate :

- a) Pour les solutions diluées (entre 50 et 40% dans le binaire H_2O et Cl_2O_7)
- Une conductivité croissante en fonction du temps
 - Une vitesse initiale croissante en fonction de la dilution
- b) Pour les solutions concentrées (à concentration supérieure à 50% dans le même binaire)
- Une conductivité décroissante dans le temps
 - Une vitesse initiale croissante à concentration croissante en Cl_2O_7 .

IV - Evolution spontanée de $HClO_4$ absolu en fonction de la température

Des expériences d'évolutions spontanées pour l'acide anhydre ont été faites à différentes températures dans les mêmes conditions qu'à 25°C.

On constate :

- que le temps de mise en équilibre décroît alors avec la température, ce qui est un phénomène normal en cinétique.
- par ailleurs, ce type d'expérience a permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction ainsi que son facteur de fréquence.

$$E = 17,8 \text{ k cal mole}^{-1}$$

$$A = 1,29 \cdot 10^{-12}$$

A cette époque il n'avait pas été possible de préciser la nature exacte du phénomène. D'ailleurs parmi les différentes hypothèses qui avaient été avancées, celle d'une association de l'acide perchlorique doit être éliminée après le travail de PAVIA (1) qui en a démontré l'inexistence.

C - NOUVELLES SERIES DE MESURES SUR LES MISES EN EQUILIBRE

Il est apparu que les expériences les plus décisives étaient celles de la troisième série que l'on a étendues et améliorées.

I - Amélioration des techniques expérimentales

Le travail exploratoire résumé dans le paragraphe précédent amène à modifier les techniques expérimentales sur trois points particuliers : en ce qui concerne les expériences des deuxième et troisième séries;

amélioration de la précision des mesures de conductivité, détermination du temps zéro de réaction, nature et quantité des réactifs ajoutés.

1°) Pour améliorer la précision des mesures de conductivité électrique il convient d'utiliser des cellules de constante appropriée à la nature plus ou moins conductrice du milieu. Les schémas des cellules A ($Cte = 57,27 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) et B ($Cte = 59,50 \text{ cm}^{-1}$) sont donnés en annexe.

2°) Ce choix fait, il faut veiller à déterminer l'instant zéro avec précision et à *partir de milieux toujours en équilibre thermodynamique* afin d'éviter la superposition des divers phénomènes.

3°) Le dernier point à résoudre est la nature et la *quantité* du réactif à ajouter; ceci doit permettre de déterminer les particules susceptibles de modifier l'équilibre et aussi de mettre en évidence celles dont l'action est essentielle. Pour mieux cerner le phénomène il convient de ne déplacer que peu l'équilibre initial déjà atteint afin de se trouver à la limite des phénomènes réversibles. Ceci a amené à modifier le mode d'addition des réactifs. (*)

On est alors conduit à faire les expériences suivantes :

a) Avec la cellule A, on a étudié des additions de Cl_2O_7 dans le domaine concentré ($\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$) et près de l'acide perchlorique dans le domaine dilué.

Avec la cellule B, on a suivi l'addition d'anhydride perchlorique dans le domaine dilué (à partir de 45 % en mole).

b) Avec la cellule B, on a de même étudié l'addition d'un acide du commerce titré, c'est à dire, de $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$ dans le domaine dilué. Insistons sur le fait que ces additions se font toujours avec de l'acide anhydre équilibré comme milieu de départ. En d'autres termes cela revient à dire que l'on utilise dans ce type d'expérience la quantité de Cl_2O_7 provenant de l'autodeshydratation.

Comme critère d'équilibre thermodynamique des solutions, on a choisi la stabilité de la conductivité électrique dans le temps.

(*) La description de la méthode employée pour ajouter les réactifs est donnée en annexe.

II - Détermination de l'étape cinétique

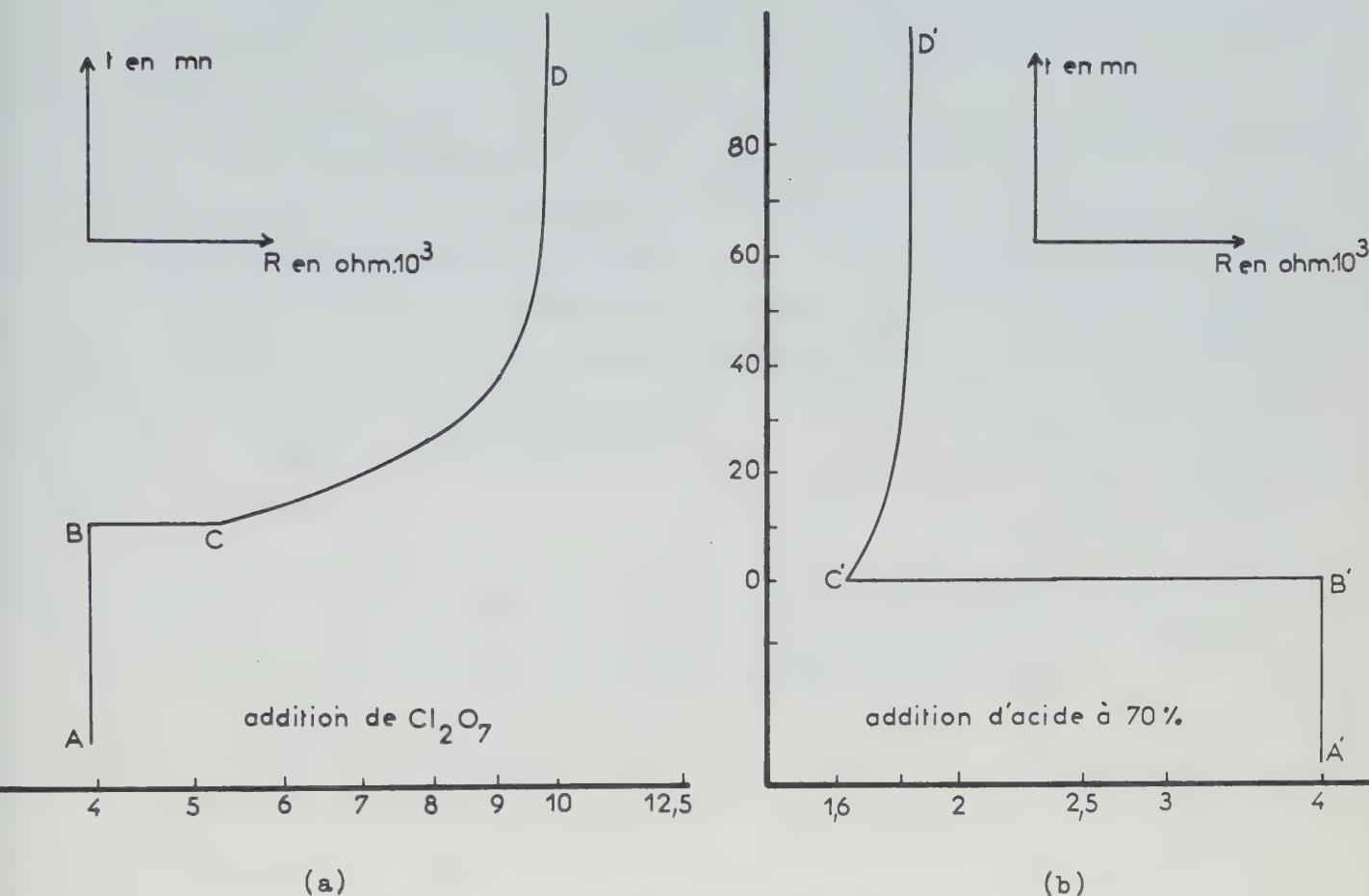


Fig. I

La figure (1) représente typiquement des enregistrements obtenus lors de :

- a) l'addition de Cl_2O_7
- b) l'addition de H_3O^+
- a) Addition de Cl_2O_7

La partie (AB) de la courbe correspond à une conductivité constante, phénomène qui sert de critère pour juger de l'équilibre thermodynamique. L'addition proprement dite, s'accompagne d'une brusque diminution de la conductivité (B-C) qui peut s'expliquer par une diminution de la concen-

tration de l'espèce conductrice par effet de dilution. Ce premier phénomène est instantané; cette observation a été mise à profit pour déterminer de façon précise l'instant zéro de la cinétique. Enfin la partie CD correspond à la cinétique proprement dite .

A partir des deux équations l'hypothèse (b) les phénomènes observés peuvent être expliqués qualitativement.

On voit que CD correspond à une à une augmentation de la résistance donc une diminution de la conductivité donc de la concentration en $H_5O_2^+$, de toutes les particules présentes dans le milieu c'est $H_5O_2^+$ qui doit assurer la plus grande partie de la conductivité H_3O^+ étant engagé dans la paire ionique.

Dans ces conditions l'équilibre (2) va régresser dans le sens de la flèche.



Les concentrations en (H_3O^+, ClO_4^-) diminuant , cela entraine évidemment une diminution de $HClO_4$, ClO_4^- et $H_5O_2^+$.

b) Addition de (H_3O^+, ClO_4^-)

La partie A'B' de la courbe correspond à l'équilibre de la solution. La partie B'C' correspond à une augmentation brusque et rapide de la conductivité. Cela s'explique facilement par l'augmentation de la concentration de la particule conductrice, $H_5O_2^+$ présente dans le milieu, suivant la réaction (2).

Cette constatation importante permet de dire que la réaction décrite par l'équilibre (2) n'est pas l'étape cinétique. Comme on verra ultérieurement, cette hypothèse est confirmée par spectroscopie Raman.

Ensuite intervient l'étape représentée par C'D'. Elle correspond à une diminution de la conductivité donc, dans notre optique à une diminution de $H_5O_2^+$.

Le même schéma que pour l'addition de Cl_2O_7 peut être retenu ; la

la seule différence est que le monohydrate, paire ionique, est la particule en excès . Cet excès est résorbé en déplaçant l'équilibre (1) dans le sens des flèches. De ce fait, (2) est déplacé dans le même sens,



et la conductivité diminue conformément aux observations.

Remarque : Bien que n'ayant pas repris l'étude des "évolutions spontanées" de BARRAL, on peut en donner une explication satisfaisante, en se fondant sur un raisonnement identique.

En effet, l'acide perchlorique anhydre est préparé par distillation suivant la méthode de MASCHERPA (4) ; c'est à dire que l'on condense une vapeur qui est à l'état moléculaire; le liquide obtenu n'est donc pas encore à l'équilibre suivant les réactions de l'hypothèse (b)

L'acide commence par former la paire ionique $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$ et Cl_2O_7 . L'équilibre (1) est l'étape cinétique. Ensuite, au fur et à mesure de sa formation la paire ionique donne *instantanément* les particules H_5O_2^+ , ClO_4^- et HClO_4 dans des proportions régies par (2), les flèches indiquent le sens dans lequel les équilibres évoluent; ce processus correspond à une augmentation de conductivité, phénomène effectivement observé.



Il convient d'insister ici sur le comportement totalement différent de HClO_4 par rapport à d'autres acides forts tels que HNO_3 ou H_2SO_4 qui donnent en plus des équilibres d'autodissociation acide-base conjugués.

On est en présence d'une réaction d'autodeshydratation ayant une vitesse assez lente pour être suivie facilement par différentes techniques.

III - Exploitation des résultats expérimentaux

Toutes les expériences décrites ont été effectuées à 25°C. A première vue il est difficile de les relier entre elles, cependant dans tous les cas on a pu constater que la variation de la conductivité en fonction

du temps a l'avantage de se présenter sous la forme d'une loi de premier ordre.

Cette propriété a été mise en évidence de deux façons par
1°) la méthode différentielle de VAN'T HOFF
pour cela on trace la courbe

$$\chi = f(t) \quad \text{avec} \quad \chi = Cte / R$$

où R est égal à la résistance de la cellule.

Par la méthode du miroir on détermine les tangentes à la courbe en un certain nombre de points.

On mesure alors dans le système d'unités employées la pente v des tangentes à la courbe. Si l'on porte $\log v$ en fonction de $\log \Delta\chi$, $\Delta\chi$ étant défini par ,

$$\Delta\chi = | \chi_t - \chi_e |$$

où χ_t est la conductivité à l'instant t et χ_e la conductivité à l'équilibre.

On constate que la droite obtenue a une pente unité. Les figures 2 et 3 représentent une expérience traitée de cette façon.

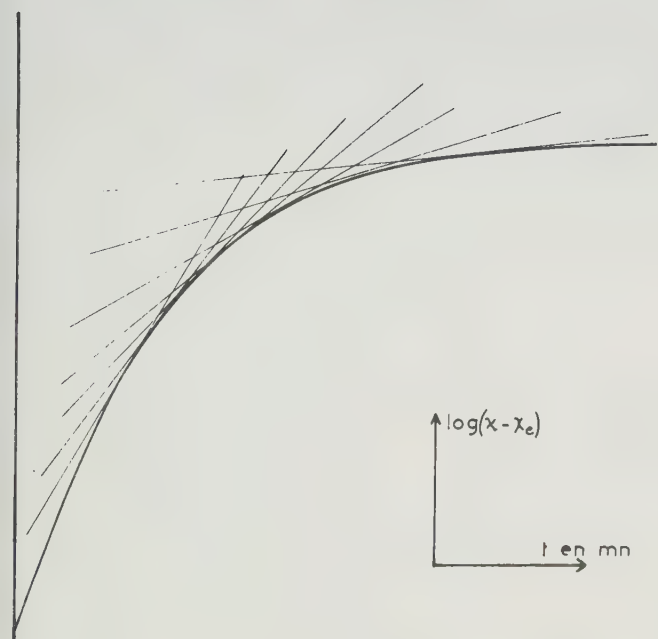


Fig. 2

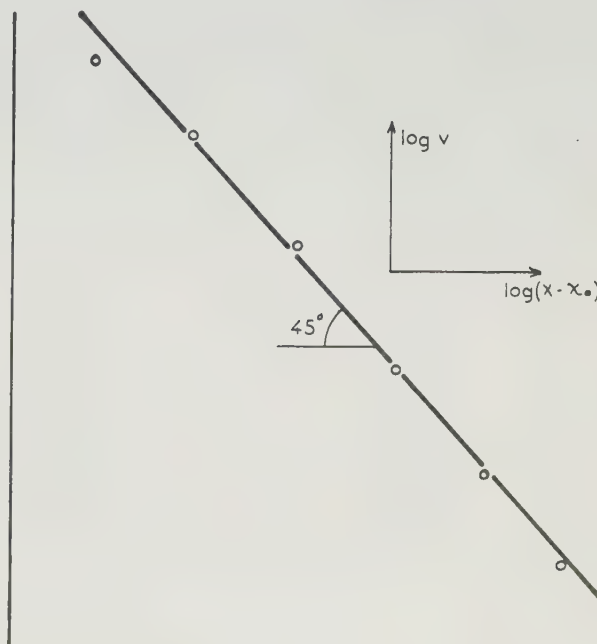


Fig. 3

Cet état de fait a permis par la suite d'employer une méthode plus rapide.

2°) La méthode par intégration:

Elle consiste à intégrer l'expression :

$$d(\chi_t - \chi_e)/dt = (1/\tau) (\chi_t - \chi_e)$$

ce qui donne

$$\text{Ln} (\chi_t - \chi_e) = (1/\tau) (\chi_t - \chi_e)$$

dans tous les cas $\log (\chi_t - \chi_e)$ est une fonction linéaire du temps.

IV Résultats

Les figures 4 et 5 représentent les réseaux de droites obtenues. On a porté :

$$\text{Ln} (\chi_0 - \chi_e) / (\chi_t - \chi_e) = (1/\tau).t$$

où $\log (\chi_0 - \chi_e)$ représente la constante d'intégration.

1°) Pour les additions de Cl_2O_7 , les résultats sont récapitulés dans les tableaux I et II, la colonne 3 donne les valeurs $1/\tau$, le premier est consacré au domaine $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{HClO}_4$ et le second au domaine $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$.

Expériences	Composition du milieu % Cl_2O_7 (moles)	$1/\tau \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
32	50,00	4,05
1	50,00	4,57
33	52,37	5,33
34	53,12	6,71
28	54,30	9,85
10	54,31	6,16
30	54,50	11,65
4	56,04	11,81
31	56,50	12,30
29	61,08	32,90
26	63,85	75,00
27	64,70	61,66

TABEAU I

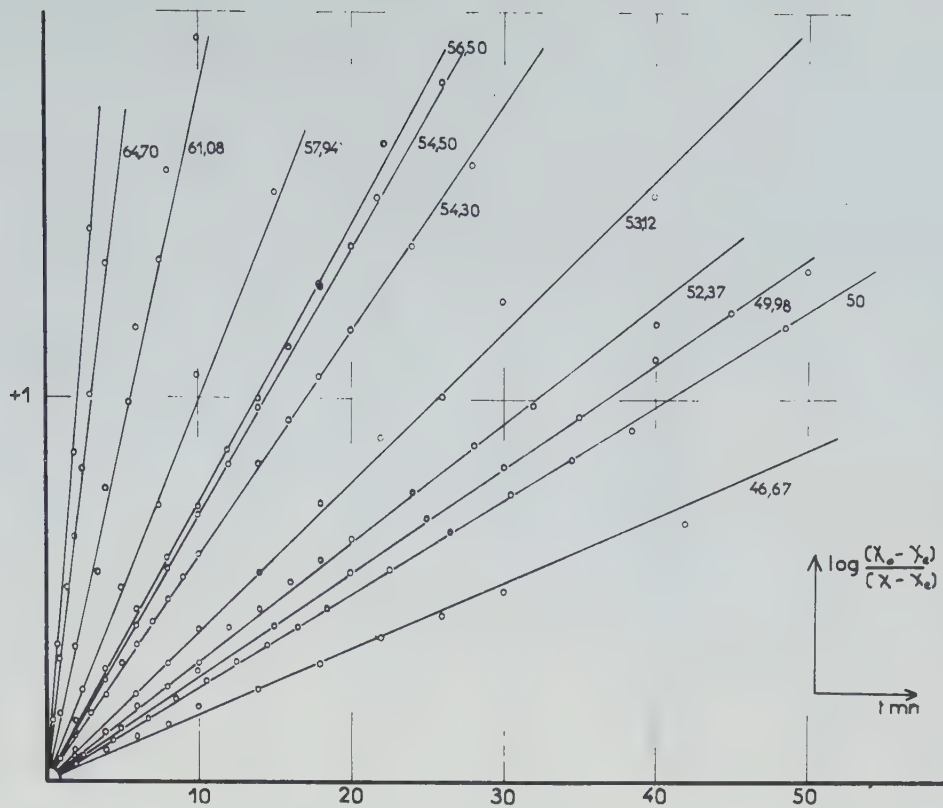


Fig. 4

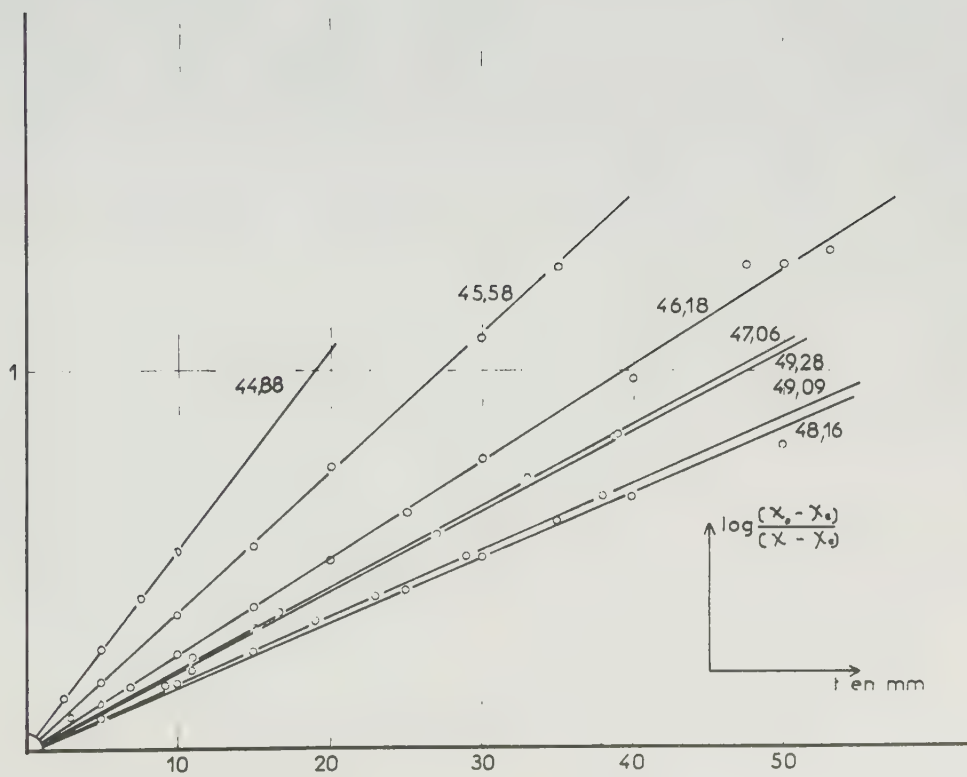


Fig. 5

Expériences	% Cl_2O_7 (moles)	$1/\tau \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
24	49,22	3,78
14	48,60	3,17
22	48,24	4,33
23	48,26	3,17
37	47,64	4,70
18	47,38	2,20
15	46,96	3,20
21	46,67	3,20
16	46,40	4,60
35	45,73	6,12
25	45,61	6,40
38	45,40	7,37
20	44,64	3,64
19	44,36	6,46
17	43,65	6,45
36	42,98	13,61

TABLEAU II

2°) Pour les additions de $(\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-)$. Les résultats sont donnés dans le tableau III

Expériences	% Cl_2O_7 (moles)	$1/\tau \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
39	49,28	3,53
40	49,09	3,06
44	48,16	2,80
41	47,46	3,53
43	46,18	4,28
42	45,58	6,13
45	44,88	8,84

TABLEAU III

V - Interprétation

1°) Généralité sur les méthodes de relaxation

Les deux conditions suivantes sont toujours réalisées :

a) Les additions de Cl_2O_7 ou de $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ sont toujours faibles vis à vis de la solution étudiée, en conséquence le milieu est faiblement perturbé.

b) Les solutions de départ sont toujours à l'équilibre afin de lever l'hypothèse d'une superposition de deux cinétiques. Dans ces conditions le milieu passe d'un état d'équilibre thermodynamique à un nouvel état d'équilibre thermodynamique.

On a donc songé, pour aborder le problème, à se servir des techniques généralement utilisées dans les phénomènes de relaxation. Ces techniques récemment développées ont surtout été appliquées aux réactions rapides (16). Elles consistent, dans un premier temps, à permettre au milieu d'atteindre un état d'équilibre qui est ensuite perturbé afin qu'il soit hors d'équilibre.

Ici, une remarque s'impose. La technique de perturbation utilisée n'est jamais comme dans notre cas une addition de réactifs. En effet, en général les vitesses des réactions sont si grandes, que le temps de réaliser l'homogénéisation du milieu est suffisant pour que la réaction soit terminée. Donc, on utilise un mode de perturbation physique tel que les variations de pression, de températures ou de champ électrique. On suivra cependant dans le deuxième temps la vitesse avec laquelle le système faiblement déplacé de l'équilibre va atteindre son nouvel état d'équilibre. Dans la mesure où l'on se réfère à la composition finale du milieu, tout se passe comme si on avait, par un moyen quelconque perturbé un système de même composition puisque, ici, l'addition et l'homogénéisation du milieu n'est qu'une faible fraction du temps de demi réaction.

On a vu que dans ce travail, les phénomènes sont du premier ordre apparent : c'est à dire que l'on peut en rendre compte par une expression du type

$$d(\Delta x)/dt = -(1/\tau) \Delta x$$

$$\ln \Delta x = -t/\tau + cte$$

$$\text{avec} \quad cte = \ln(\Delta x)_0 \quad \text{pour } t = 0$$

d'où l'expression :

$$\ln(\Delta x)_0 / (\Delta x)_t = t/\tau$$

où x représente la variation de la concentration ($x - x_e$) du constituant qui apparaît, x_e étant sa concentration à l'équilibre, $(\Delta x)_0$ est égal dans ces conditions à $(x - x_e)$ et τ le temps de relaxation.

Si l'on adopte, pour l'acide perchlorique, l'hypothèse que LEE et MILLEN (9) ont proposée pour l'acide nitrique à savoir, la proportionnalité entre la conductivité χ et la concentration de l'ion conducteur qui apparaît, on peut écrire :

$$\chi_0 = k \cdot x ; \chi_e = k \cdot x_e ; \chi_t = k \cdot x_t$$

d'où la justification a posteriori de l'expression employée pour traiter les résultats expérimentaux.

$$\text{Ln } \frac{\chi_0 - \chi_e}{\chi_t - \chi_e} = \frac{1}{\tau} \cdot t$$

Les figures 6 et 7 donnent les courbes $1/\tau$ en fonction de la concentration finale du milieu en mole % de Cl_2O_7 dans le cas où la perturbation est réalisée par addition de Cl_2O_7 et par addition de $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$.

On remarque immédiatement que la nature de la perturbation Cl_2O_7 ou $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$ ne fait pas varier l'allure générale des courbes obtenues. Il semble que $1/\tau$ passe par un minimum au voisinage de 48% en mole de Cl_2O_7 .

Dans la suite de cette interprétation on va essayer, en poursuivant le raisonnement, d'expliquer la position assez étonnante de ce minimum, car en effet, ce point ne correspond à rien de particulier dans le binaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$.

2°) Temps de relaxation et concentration du milieu

Considérons d'abord uniquement une réaction du type réversible suivant :



x_e représente la concentration de x quand l'équilibre thermodynamique existe autour de A,

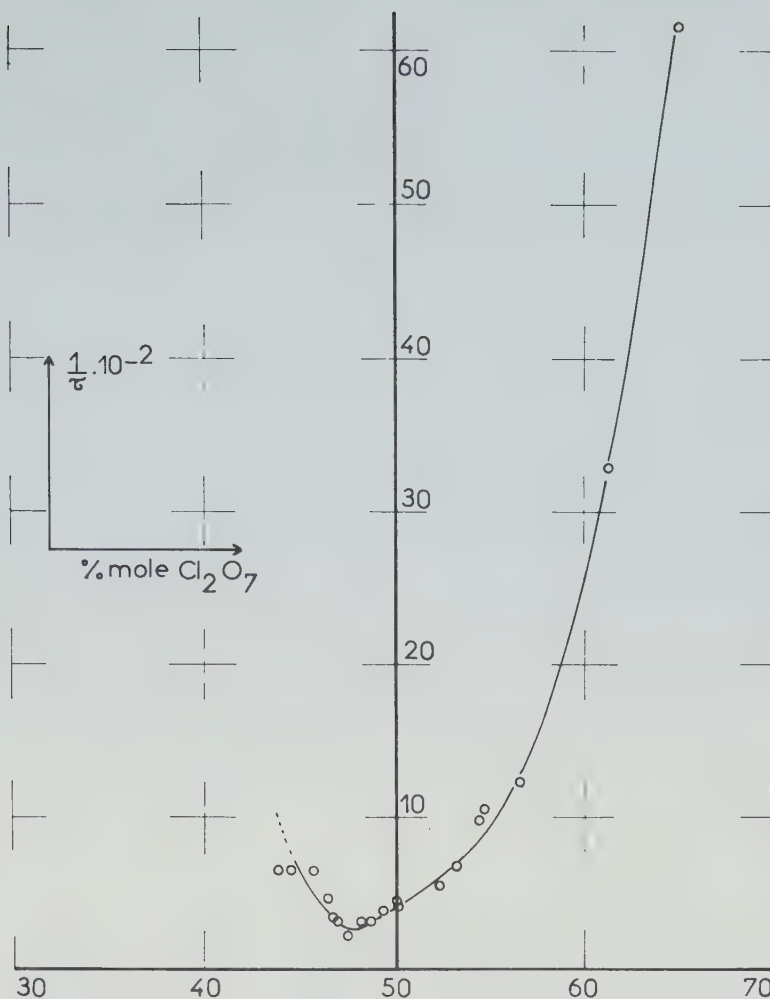


Fig. 6

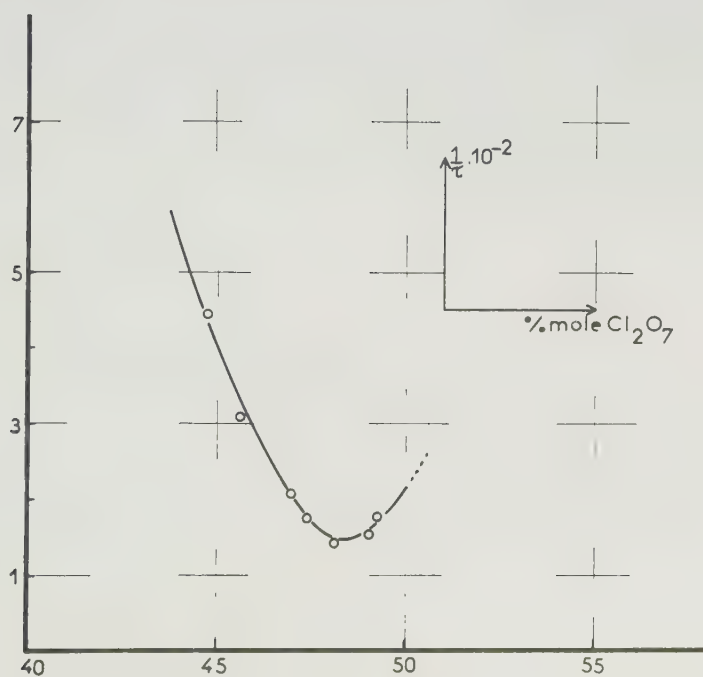


Fig. 7

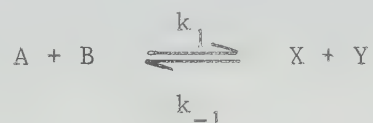
k_1 étant la constante de vitesse pour la réaction directe et k_{-1} la constante de vitesse pour la réaction inverse.

Le temps de réaction est donné (I6) par

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}(x_e)} = \frac{1}{k_{app}}$$

Dans ce cas $1/\tau$ varie comme la concentration x_e au facteur k_{-1} près, autour de Z, ce qui est à rejeter, a priori d'après les courbes expérimentales obtenues (fig 6 et 7), puisqu'il faudrait que la concentration d'équilibre du produit final passe par un minimum.

De la même façon, on peut montrer que pour une réaction du type :



$$1/\tau = k_1(a_e + b_e) + k_{-1}(x_e + y_e)$$

On voit que la connaissance des équilibres permet d'obtenir les constantes k_1 et k_{-1} de la cinétique.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x) - k_{-1}(x_0 + x)(y_0 + x)$$

Pour une valeur déterminée de la composition du milieu tout est fixe :

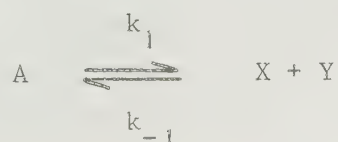
$$a_e + b_e = \alpha \quad \text{et} \quad x_e + y_e = \beta$$

$$1/\tau = k_1\alpha + k_{-1}\beta$$

$$1/\tau\alpha = k_1 + k_{-1}(\beta/\alpha)$$

en portant $1/\tau\alpha$ en fonction de (β/α) on détermine k_1 et k_{-1} .

De même pour



$$1/\tau = k_1 + k_{-1} (x_e + y_e)$$

et on obtient directement k_1 et k_{-1} .

On a représenté sur la figure 8 les concentrations respectives x_e et y_e au voisinage de A ainsi que la concentration somme ($x_e + y_e$).

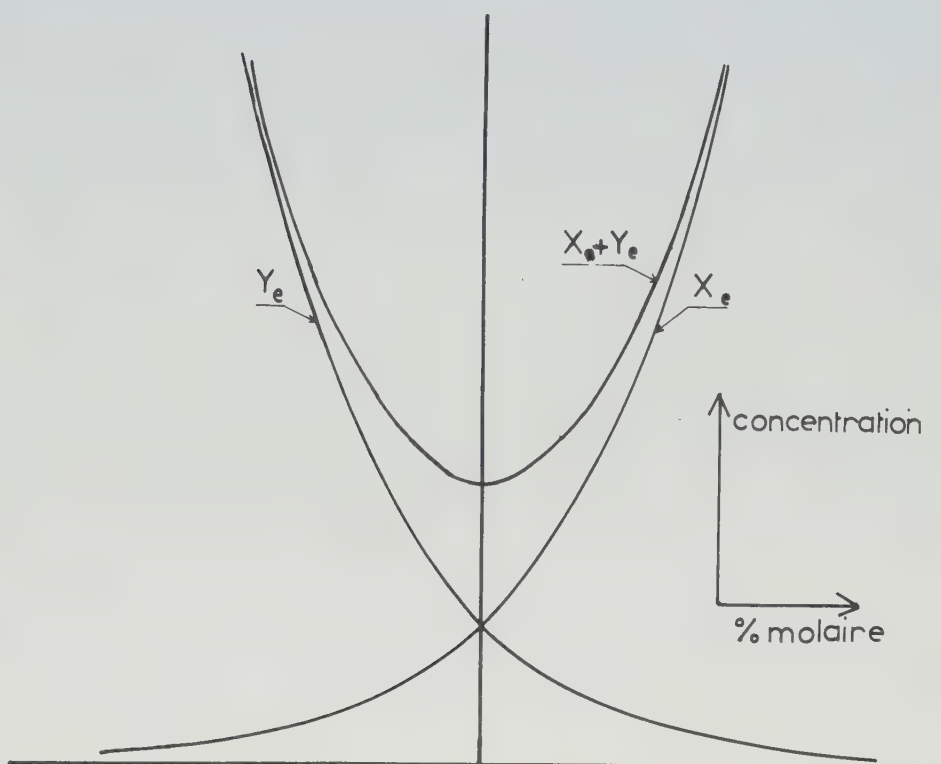
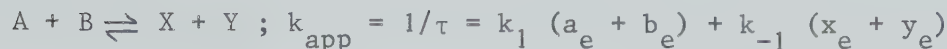


Fig. 8

3°) Application au cas de l'acide perchlorique

LAIDLER (16) a donné un tableau assez important des expressions des temps de relaxation. Il y apparaît que $1/\tau$ est une fonction linéaire des concentrations d'équilibre des particules intervenant dans la réaction cinétique directrice de la réaction globale. On doit donc pouvoir trouver une relation entre les concentrations d'équilibre des particules présentes dans l'acide perchlorique et ses solutions avec l'eau ou l'anhydride et les temps de relaxation.

D'après ce qui vient d'être dit on aura par exemple :

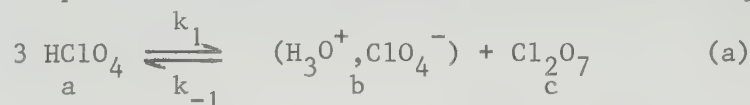


Dans le premier cas k_{app} est proportionnelle à une constante près à $(x_e + y_e)$ du deuxième membre alors que dans le second elle est proportionnelle à une somme pondérée des constituants de droite et de gauche de la réaction.

On peut dans le cas de l'acide perchlorique envisager deux types de cinétique : d'une part une cinétique "naïve" basé sur les équilibres déjà écrits d'autre part une cinétique plus élaborée du type des hydrolyses acido basiques des esters organiques. Les deux cas vont être envisagés et confrontés avec l'expérience.

Cinétiques "naïves" : On considère alors que dans les deux équations d'équilibres (hypothèse b) la première est lente et la seconde très rapide ou l'inverse.

- Si la première réaction existait seule la cinétique serait celle de



Appelons alors a,b,et c les concentrations respectives en HClO_4 , $(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$ et Cl_2O_7 dans un milieu de concentration donnée hors d'équilibre.

A un instant t quelconque, pendant que le milieu évolue vers son état d'équilibre les concentrations respectives sont :

$$a - 3x, \quad b + x \quad \text{et} \quad c + x$$

elles deviennent à l'équilibre :

$$a - 3x_e, \quad b + x_e \quad \text{et} \quad c + x_e$$

La loi des vitesses correspondantes a pour forme

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - 3x)^3 - k_{-1} (b + x) (c + x)$$

Posons $\Delta x = x - x_e$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1 \left[(a-3x)^3 - (a-3x_e)^3 \right] - k_{-1} \left[(b+x)(c+x) - (b+x_e)(c+x_e) \right]$$

ce qui s'écrit:

$$k_1 \left[-9a^2 \Delta x + 27(x^2 - x_e^2) - 27(x^3 - x_e^3) \right] - k_{-1} \left[(b+c)(x-x_e) + (x^2 - x_e^2) \right]$$

que l'on peut mettre sous la forme

$$k_1 \Delta x \left[-9a^2 + 27a(x+x_e) - 27(x^2 + xx_e + x_e^2) \right] - k_{-1} \Delta x \left[(b+c)(x+x_e) \right]$$

En ne conservant que les termes du premier ordre et en posant (relaxation) $x \approx x_e$ cela devient

$$\frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = -k_{-1} (b + c + 2x_e) dt$$

Si l'on note maintenant que $b+x_e$ et $c+x_e$ sont respectivement les concentrations d'équilibre b_e et c_e du H_3O^+ , ClO_4^- et de Cl_2O_7

$$\frac{d\Delta x}{\Delta x} = -k_{-1} (b_e + c_e) dt$$

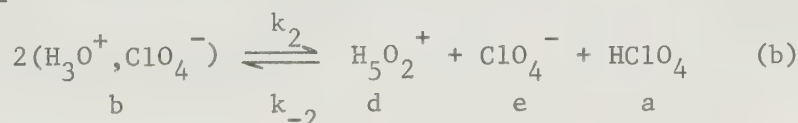
$$1/\tau_a = k_{-1} (b_e + c_e) = (k_a)_{app}$$

et l'on se retrouverait dans le cas de la réaction $A \rightleftharpoons X + Y$

où k_1 serait très petit. De toute façon $1/\tau$ serait une fonction linéaire de la somme des concentrations en (ClO_4^-, H_3O^+) et Cl_2O_7 .

On remarque que qualitativement on doit être conduit à une courbe des constantes apparentes de vitesse (fig 8) qui ressemble à la courbe expérimentale.

- Si la deuxième réaction existait seule la cinétique serait vérifiée par



avec $d = e$

On aurait à un instant quelconque les quantités présentes

$$b - 2y \qquad d + y \qquad d + y \qquad a + y$$

La loi des vitesses s'écrirait :

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (b - 2y)^2 - k_{-2} (d + y)^2 (a + y)$$

Posons $\Delta y = y - y_e$

$$\frac{d \Delta y}{dt} = k_2 [(b-2y)^2 - (b-2y_e)^2] - k_{-2} [(d+y)^2 (a+y) - (d+y_e)^2 (a+y_e)]$$

$$= - 4k_2 (b-y-y_e) \Delta y - k_{-2} [(2d+y+y_e) (a+y) \Delta y + (d+y_e)^2 \Delta y]$$

$$\frac{d \Delta y}{dt} = - 4k_2 (b-2y_e) \Delta y - k_{-2} [2(d+y_e) (a+y_e) + (d+y_e)^2] \Delta y$$

$$= - 4k_2 b_e y - k_{-2} d_e [2a_e + d_e] \Delta y$$

$$\frac{d \Delta y}{\Delta y} = - [4k_2 b_e + k_{-2} d_e (2a_e + d_e)] dt$$

$$1/\tau_b = 4k_2 b_e + k_{-2} d_e (2a_e + d_e)$$

$$1/\tau_b = 4k_2 b_e + 2k_{-2} d_e a_e$$

puisque a_e est très grand vis à vis des autres grandeurs.

Comme b_e (H_3O^+ , ClO_4^-) et d_e ($H_5O_2^+$ et ClO_4^-) varient dans le même sens la courbe des constantes apparentes varie qualitativement comme l'indique la figure (8).

Naturellement dans l'hypothèse de la réalité de ces deux cinétiques liées aux deux équilibres il y a couplage même si l'une des réactions est beaucoup plus rapide que l'autre, mais qualitativement, les formes des courbes restent comparables. On peut en déduire que la réaction (a) de dissociation de l'acide en paire ionique et Cl_2O_7 (ou une réaction voisine) est le processus lent et directeur de la mise en équilibre.

En fait toujours dans cette optique "naïve" on aurait aussi pu considérer l'équilibre simple



et l'on aurait été conduit à une courbe comparable à celle de (a).

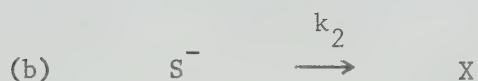
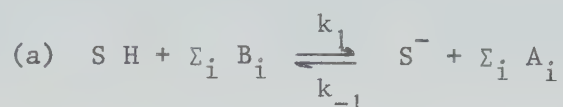
Cette fois les conductivités auraient rendu compte des particules H_3O^+ et ClO_4^- au lieu de $H_5O_2^+$ et ClO_4^- .

Ce que l'on peut conclure est qu'il y a compatibilité entre les cinétiques de mise en équilibre et les hypothèses avancées pour l'auto-dissociation de $HClO_4$.

Cinétiques du type des hydrolyses catalysées acido-basiques

Il est bien évident que les chocs triples que font intervenir les schémas cinétiques précédents sont pratiquement impossibles en solution et qu'il faut chercher d'autres explications.

RP. BELL (17) étudiant la catalyse basique est amené à considérer deux réactions couplées telles que



dont la solution générale est :

$$1 - \frac{x}{a} = \frac{\rho_2}{\rho_2 - \rho_1} \exp(-\rho_1 t) - \frac{\rho_1}{\rho_2 - \rho_1} \exp(-\rho_2 t)$$

où a est la concentration initiale du réactif et x celle du produit au temps t , et où ρ_1 et ρ_2 sont racines de l'équation

$$\rho^2 - (k_1 + k_{-1} + k_2)\rho + k_1 k_2 = 0$$

Or ce type de solution est tout à fait ce que l'on déduit de l'étude de réactions couplées au voisinage de l'équilibre et qui sont des solutions de système différentiel de type :

$$\frac{d\Delta x}{dt} = A\Delta x + B\Delta y$$

$$\frac{d\Delta y}{dt} = C\Delta x + D\Delta y$$

en conservant à Δx et Δy les significations qu'on leur a donné précédemment.

On est alors en droit de prévoir que les réactions mises en jeu ici doivent se découper en plusieurs autres, ressemblant à celles des catalyses acido-basiques, et que les constantes apparentes doivent obéir à des lois comparables.

De toute façon on devrait pouvoir écrire en toute généralité en tenant compte des particules dont la présence est probable

$$k_{app} = k_o + k_1(HClO_4) + k_2(H_5O_2^+) + k_3(H_3O^+, ClO_4^-) + k_4(Cl_2O_7)$$

La courbe expérimentale n'est malheureusement pas assez précise pour que l'on puisse en extraire les cinq constantes de l'expression générale.

Cependant il est très probable du fait de la faible constante à la composition $HClO_4$ que k_o et k_1 soient nuls. Il resterait alors essentiellement :

$$k'_{app} = k_2(H_5O_2^+) + k_3(H_3O^+, ClO_4^-) + k_4(Cl_2O_7)$$

On ne peut par ailleurs tenir compte des résultats obtenus assez loin de la composition $HClO_4$. Dans ces conditions entre 43,5 et 56% en Cl_2O_7 .

Un calcul approximatif conduit soit à

$$k_{app} = 1,06 (H_5O_2^+) + 0,062 (Cl_2O_7)$$

soit à

$$k_{app} = 0,047 (H_3O^+, ClO_4^-) + 0,062 (Cl_2O_7)$$

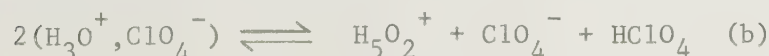
Mais le minimum quoique situé en dessous de 50% de Cl_2O_7 se situe au-delà du minimum expérimental de 48%.

Tout n'est donc pas expliqué et en particulier on ne connaît pas les rôles exacts de $H_5O_2^+$ et de H_3O^+, ClO_4^- .

Mais il en ressort d'une façon assez nette qu'il y a un processus du premier ordre apparent par rapport à l'acide perchlorique.

En conclusion, l'étude des cinétiques des réactions d'équilibrage de l'acide perchlorique qui sont du type relaxation confirme au moins qualitativement l'existence d'équilibres d'autoionisation.

Ces cinétiques sont lentes. La constante apparente de mise en équilibre varie avec la concentration de l'acide perchlorique. Elle passe par un minimum au voisinage de 48% Cl_2O_7 en moles dans le système $H_2O - Cl_2O_7$. On peut en rendre compte soit dans l'approximation "naïve" de cinétiques correspondant aux équilibres.



déjà étudiés, soit dans l'approximation d'une pseudo-catalyse généralisée par l'intervention prépondérante des particules de cet équilibre c'est à dire Cl_2O_7 d'une part, $\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-$ ou (et) H_5O_2^+ d'autre part.

Aux concentrations élevées en Cl_2O_7 la réaction semble du premier ordre par rapport à ce constituant.

Ceci explique la mise en équilibre dans le temps de l'acide préparé par distillation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A.C. PAVIA
Thèse, Montpellier, (1968)
- (2) - J. ROZIERE
Thèse, Montpellier, (1970)
- (3) - N.N. GREENWOOD et A. THOMPSON
Proceedings of the Chem. Soc. 352, (1958)
- (4) - G. MASCHERPA
Thèse, Montpellier, (1965)
- (5) - A.A. ZINOVEV et A.B. TSENTSIPER
Russian J. of Inorg. Chem. 329,4(4), (1959)
- (6) - K.C. INGOLD, R.J. GILLESPIE et D.J. HUGHES
J. Chem. Soc. 2552, (1950)
- (7) - J. CHEDIN
J. Chim. Phys. 49,109, (1952)
- (8) - R.J. GILLESPIE et S.J. WASIF
J. Chem.Soc. 204, (1953)
- (9) - W.H. LEE et D.J. MILLEN
J. Chem. Soc. 4463, (1956)
- (10)- N. BOUT et J; POTIER
Revue de Chim. Miné. 62I,4, (1967)
- (11)- D. MASCHERPA
Thèse, Montpellier, (1968)
- (12)- J. LAVINA
Thèse, Montpellier, (1968)
- (13)- W.J. DUERST
J. Chem. Phys. 2275,48, (1968)
- (14)- G. MASCHERPA et J.et A. POTIER
J. Chim. Phys. 190, (1969)
- (15)- J.P. BARRAL
D.E.S, Montpellier, (1968)
- (16)- K.J. LAIDLER "Chemical Kinetics"
Mc-Graw-Hill Book Company, Second Edition, (1965)
- (17)- R.P. BELL "The Proton in Chemistry"
Cornell University Press. ,Ithaca, New-York,(1959)

REACTIONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

II - ETUDE DES ECHANGES ISOTOPIQUES D'OXYGENE ENTRE LES PARTICULES
PERCHLORIQUES ET L'EAU

par Jean-Claude MAUPETIT

(Laboratoire des Acides Minéraux, associé au C.N.R.S.

Faculté des Sciences, Place E. Bataillon, Montpellier)

Les réactions de remise en équilibre étudiées précédemment peuvent englober, soit dans le premier stade (formation de Cl_2O_7 par deshydratation de HClO_4), soit dans le deuxième stade (formation de H_5O_2^+ et HClO_4 à partir du monohydrate), des échanges entre les atomes d'oxygène coordonnés au chlore et atomes d'oxygène des hydrates du proton. Ces réactions de remise en équilibre peuvent être faites à partir d'une solution équilibrée eau-acide où acide-anhydride à laquelle on ajoute de l'eau contenant une certaine proportion d'eau marquée sur l'oxygène (oxygène I8).

La solution déséquilibrée va tendre naturellement vers son nouvel équilibre suivant les lois expérimentales précédentes, mais simultanément elle va tendre vers une répartition équilibrée de l'oxygène normal et de l'oxygène isotopique.

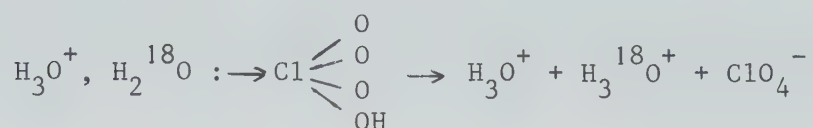
On se rend compte que la vitesse de ce second processus va dépendre à la fois de la concentration des *particules qui permettent sa réalisation* (particules attaquantes et attaquées) *et de la vitesse propre de cette attaque.*

A - ECHANGES POSSIBLES A PRIORI

On doit noter d'abord, qu'a priori, les réactions (a) et (b) prises sans processus intermédiaire, ne font pas intervenir des substitutions d'oxygène sur le chlore dans le sens direct. On peut cependant admettre la possibilité d'échanges tels que :

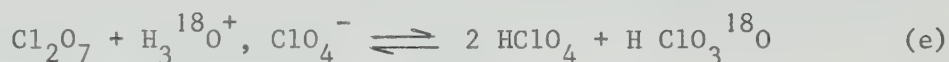


H_5O_2^+ serait porteur d'eau et attaquerait le chlore en tant que base mais le résultat final serait l'élimination de H_3O^+ à partir de l'eau venue se fixer



Il n'y aurait pas rupture de la liaison Cl - O de Cl - OH seul se produirait le processus (a).

Le processus (c) ne serait possible que par (d) ou (e). Cette fois H_3O^+ ou H_5O_2^+ seraient porteurs de protons et agiraient en tant qu'acide en attaquant l'oxygène du pont. On aurait par exemple :

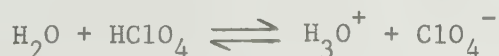


et la cinétique de la réaction d'équilibrage isotopique dépendrait dans tous les cas de la concentration en Cl_2O_7 , et pour certains mécanismes à la fois de (Cl_2O_7) et de $(\text{H}_3^{18}\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$

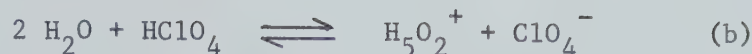
On sait en particulier que dans l'acide absolu il existe, à côté d'une grande quantité de HClO_4 , des quantités non négligeables de Cl_2O_7 , ClO_4^- ainsi que très probablement soit l'ion H_5O_2^+ et la paire ionique $\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-$ soit l'ion H_3O^+ seul.

Il est bien évident qu'une grande partie de l'oxygène 18 sera passée dans l'acide perchlorique mais le mécanisme de cette mise en équilibre isotopique l'est beaucoup moins. On peut néanmoins l'imaginer.

En premier lieu l'addition d'eau à l'acide (ou une solution voisine) fait disparaître cette eau soit selon le processus :



soit selon le processus



soit selon un processus mixte où $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$ est en réalité la paire ionique $\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-$.

En second lieu on peut invoquer la disparition de l'eau suivant le processus



ou encore admettre que l'eau réagit sur Cl_2O_7 seulement après s'être transformée en H_3O^+ ou H_5O_2^+ par action primaire sur HClO_4 . Les réactions d'attaque de Cl_2O_7 pourraient alors être :



ou



Toutes ces réactions sont a priori susceptibles d'échanges d'oxygène. Il s'agit de savoir si elles le sont en pratique et moyennant ces indications, d'interpréter les cinétiques d'échange.

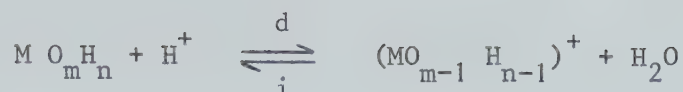
B - POSSIBILITES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES D'ECHANGES

I - Rappel sur les conditions d'échange des oxoanions et oxoacides

Il est bien clair que dans le présent problème l'un des effets importants est lié à l'échange d'oxygène entre le milieu extérieur (milieu solvant) et l'ion ClO_4^- .

L'étude générale de l'échange d'oxygène dans le cas des oxoanions et oxoacides fait apparaître deux facteurs principaux dans cet échange qui sont l'acidité du milieu et l'énergie de la liaison $\text{M}-\text{O}$ où M est l'élément central. (1)

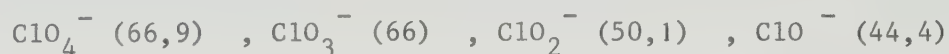
Le premier de ces facteurs est l'acidité du milieu. Plus le milieu dans lequel se trouve l'anion oxygéné est acide, mieux se réalise l'échange de l'oxygène. Ceci est expliqué lorsqu'on a constaté que le proton peut labiliser la liaison oxygène - atome central (MO) suivant le processus :



dans le sens direct (d) le proton entraîne avec lui l'un des oxygènes alors que dans le sens inverse (i) peut introduire de l'oxygène dans l'ion positif. L'échange sera d'autant plus facile que la concentration en H^+ est plus grande.

Les mécanismes généralement invoqués dans ces réactions sont soit de type SN , avec formation d'un intermédiaire déficient en électrons en équilibre dans le milieu soit de type SN_2 , la vitesse de réaction dépendant alors du pouvoir nucléophile du groupe réactif (ici H^+ ou un hydrate du proton), soit enfin un mécanisme où l'intermédiaire électroniquement déficient au lieu d'être déjà présent dans le milieu se forme lentement (étape déterminante) ce qui est le cas de la nitration (2).

Le deuxième facteur est l'énergie de la liaison $M - O$. En règle générale on observe que les vitesses d'échange pour un atome central à son degré d'oxydation maximum sont les plus lentes et sont même quelquefois pratiquement nulles. Ceci est lié naturellement à l'énergie de la liaison MO et l'on constate en particulier que le caractère oxydant décroît de l'ion ClO^- à l'ion ClO_4^- en concordance avec les énergies de liaison

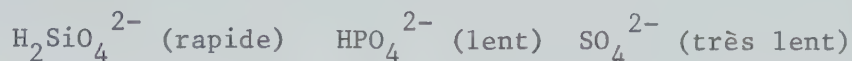


II - Echange d'oxygène pour $HClO_4$ et ClO_4^-

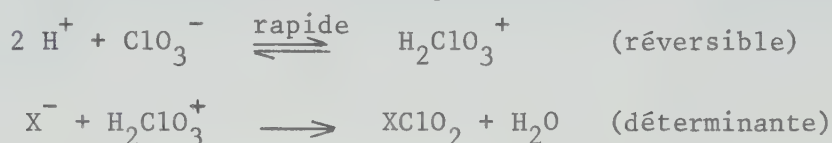
Dans le cas particulier de ClO_4^- et $HClO_4$ on sait déjà (3) (4) que les solutions perchloriques au voisinage de $HClO_4$ ne contiennent pas les espèces $ClO_4H_2^+$ et ClO_3^+ alors que ClO_3^+ aurait pu être le composé intermédiaire électroniquement déficient du type de l'ion NO_2^+ de la nitration. On note aussi que l'ion ClO_4^- est l'oxoanion au maximum d'oxydation du chlore. On est donc en droit de penser que l'échange d'oxygène pour ClO_4^- et $HClO_4$ est lent.

De fait les différents auteurs (5), (6) et (7) ont mis en évidence qu'aucun échange mesurable n'est décelé pour l'ion ClO_4^- en solution aqueuse neutre, légèrement ou même fortement acide dans les diverses conditions où cela a été tenté.

Plus particulièrement T.C. HOERING , F.I. ISHIMORI et H.O. Mc DONALD (7) en 1958 ont essayé de mesurer quantitativement cet échange. Ils l'ont trouvé pratiquement négligeable et ont estimé à 100 ans son temps de demi-réaction en solution perchlorique 9M à 25°. L'ordre des vitesses est d'ailleurs



Les conclusions relatives à ClO_4^- n'apparaissent en fait que comme une remarque dans le travail de ces auteurs qui portait en fait sur l'échange d'oxygène entre l'eau et les ions ClO_2^- , ClO_3^- etc ... Conformément à ce qui a été dit plus haut l'échange le plus rapide se fait pour ClO^- . Par ailleurs le mécanisme pour l'ion ClO_3^- est du type



où X^- est l'agent nucléophile (halogénure ou eau).

En conclusion pour HClO_4 et ClO_4^- l'échange ne peut se faire directement.

III - Intervention possible de Cl_2O_7

La recherche d'un échange indirect de l'oxygène de ClO_4^- et HClO_4 conduit alors à envisager l'intervention de l'anhydride perchlorique. Ceci s'appuie sur l'observation faite sur les échanges de l'ion PO_4^{3-} assez lents.

B. KEISH, J.W. KENNEDY et A.C. WAHL (8) ont été amenés à considérer que dans ce cas plusieurs mécanismes étaient possibles et proposent

- en milieu dilué l'échange direct et réversible de l'oxygène dans H_3PO_4^- .
- en milieu concentré l'hydrolyse de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- en milieu très concentré l'hydrolyse réversible de $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ et $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Ce sont évidemment les deux derniers échanges qui intéressent ce travail. On peut les écrire :



Dire qu'ils représentent effectivement les phénomènes vrais est sans doute risqué car dans l'acide phosphorique absolu la présence d'eau libre est très douteuse. Il n'en reste pas moins que les phénomènes sont convenablement expliqués.

Il reste dans le cas présent à transposer (α) qui deviendrait :



Il est douteux que l'on ait là le schéma réactionnel exact mais il ne fait aucun doute qu'il peut être rapproché de l'équilibre (α) écrit sous la forme :



A la lumière de ces réflexions, il est apparu que si l'échange d'oxygène se faisait il ne pouvait qu'employer la voie de l'hydrolyse réversible de l'anhydride perchlorique. L'échange d'oxygène devenant une preuve de la participation de Cl_2O_7 aux réactions.

C - PRINCIPE DE LA METHODE ET TRAITEMENT DES RESULTATS

I - Principe de la méthode

Si on dispose d'une solution où l'équilibre des particules existe, ou tout au moins d'un milieu tel que cet équilibre soit rapidement atteint, il sera possible de suivre la vitesse à laquelle le déséquilibre isotopique va pouvoir se résorber compte tenu du fait que pour l'oxygène il n'y a pas "d'effet isotopique remarquable".

On conçoit ici que la vitesse de répartition de l'oxygène 18 va être fonction de la vitesse à l'équilibre de la "réaction d'hydrolyse réversible" et donc par voie de conséquence de la quantité de Cl_2O_7 présente dans la solution.

Expérimentalement c'est l'oxygène ^{18}O qui est utilisé comme traceur et au départ de la cinétique toute la quantité de ^{18}O , en excès par rapport

à l'enrichissement naturel, qui s'y trouve, est concentré uniquement sur l'eau et ses ions dérivés.

L'acide perchlorique anhydre utilisé possède un enrichissement naturel. Le principe de la méthode consiste donc à mesurer à des instants déterminés le taux d'enrichissement en ^{18}O de l'acide.

Pour cela on prélève une petite quantité de la solution étudiée, elle est placée dans un bain thermostaté et on transforme cette quantité d'acide par action de la potasse, en perchlorate de potassium, sel très peu soluble que l'on récupère par filtration.

Le sel de potassium obtenu est pyrolysé sous vide suivant la réaction :



l'oxygène est récupéré.

L'appareillage utilisé est décrit dans l'annexe.

II - Théorie de la cinétique d'échange isotopique.

Les échantillons d'oxygène provenant de la décomposition thermique du perchlorate de potassium sont analysés par spectrométrie de masse dans le but de déterminer le rapport d'espèce $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ à l'espèce ^{16}O . ^{16}O correspondant au rapport 34 : 32. Ce rapport expérimental doit ensuite être relié correctement à l'enrichissement effectif de la particule perchlorique, compte tenu du fait que la concentration des différentes espèces suit une loi de distribution binomiale (9).

Si α est la fraction atomique de ^{18}O dans l'oxygène, la probabilité de trouver les espèces suivantes est :

$$\begin{array}{ccccc} \text{KCl}^{18}\text{O}_4 & \text{KCl}^{18}\text{O}_3^{16}\text{O} & \text{KCl}^{18}\text{O}_2^{16}\text{O}_2 & \text{KCl}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_3 & \text{KCl}^{16}\text{O}_4 \\ \alpha^4 & 4\alpha^3(1-\alpha) & 6\alpha^2(1-\alpha)^2 & 4\alpha(1-\alpha)^3 & (1-\alpha)^4 \end{array}$$

Pour établir correctement la relation entre l'enrichissement et le rapport mesuré il est nécessaire de savoir dans quelles conditions ces différentes espèces peuvent être obtenues.

a) Cinétique de la réaction

En dehors de toute hypothèse réactionnelle, on peut essayer de rendre compte des phénomènes d'échange en tenant compte des produits de départ et d'arrivée, à l'aide des quatre équations suivantes où on considère arbitrairement que l'acide perchlorique représente n'importe laquelle des particules perchloriques.

On peut donc admettre que par échanges de ^{18}O entre H_2O et HClO_4 il y a cinq types d'acide perchlorique et deux types de molécules d'eau isotopiquement différents.



En faisant l'hypothèse très vraisemblable qu'il n'y a pas de différence spécifique dans la réactivité de ^{16}O et ^{18}O d'un même composé et que les quatre oxygènes de l'acide perchlorique s'échangent avec une facilité égale, les relations existant entre les différentes constantes de vitesse peuvent être déterminées en observant les phénomènes qui se passent.

Par exemple dans la réaction (1) les quatre échanges seront actifs.

Dans la réaction (2) il n'y aura plus que trois échanges sur quatre d'actifs et ainsi de suite.

On en déduit les relations suivantes où toutes les constantes sont fonctions de k_1

$$k_2 = 3/4 k_1 \quad k_{-1} = 1/4 k_{-4} = 1/4 k_1$$

$$k_3 = 1/2 k_2 \quad k_{-2} = 1/2 k_{-4} = 1/2 k_1$$

$$k_4 = 1/4 k_1 \quad k_{-3} = 3/4 k_{-4} = 3/4 k_1$$

Si on considère de plus, que les cinq formes isotopiques de l'acide et les deux formes de l'eau sont statistiquement distribuées, leur concentration peut être représentée par :

$$\begin{aligned} \text{HCl } ^{18}\text{O}_4 &= \alpha^4 \cdot (\text{HClO}_4) \\ \text{HCl } ^{18}\text{O}_3 ^{16}\text{O} &= 4\alpha^3 (1 - \alpha) (\text{HClO}_4) \\ \text{HCl } ^{18}\text{O}_2 ^{16}\text{O}_2 &= 6\alpha^2 (1 - \alpha)^2 (\text{HClO}_4) \\ \text{HCl } ^{18}\text{O} ^{16}\text{O}_3 &= 4\alpha (1 - \alpha)^3 (\text{HClO}_4) \\ \text{HCl } ^{16}\text{O}_4 &= (1 - \alpha)^4 (\text{HClO}_4) \end{aligned}$$

où α est la fraction atomique de ^{18}O dans l'acide et HClO_4 est la concentration constante et totale en HClO_4 en mole par litre.

D'une façon semblable

$$\begin{aligned} \text{H}_2 ^{18}\text{O} &= \beta (\text{H}_2\text{O}) \\ \text{H}_2 ^{16}\text{O} &= (1 - \beta) (\text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

où H_2O est la concentration totale d'eau et β la fraction atomique de ^{18}O ou la fraction molaire de $\text{H}_2 ^{18}\text{O}$ dans l'eau.

Considérons les conditions initiales dans laquelle l'eau contient l'excès d'oxygène 18.

La vitesse de réaction sera :

$$\begin{aligned} \frac{d(^{18}\text{O})}{dt} \text{ ds } \text{HClO}_4 &= \frac{d(\text{HCl } ^{18}\text{O} ^{16}\text{O}_3)}{dt} + \frac{2d(\text{HCl } ^{18}\text{O}_2 ^{16}\text{O}_2)}{dt} + \frac{3d(\text{HCl } ^{18}\text{O}_3 ^{16}\text{O})}{dt} + \frac{4d(\text{HCl } ^{18}\text{O}_4)}{dt} \\ &= k_1 (\text{HCl } ^{16}\text{O}_4) (\text{H}_2 ^{18}\text{O}) + k_2 (\text{HCl } ^{18}\text{O} ^{16}\text{O}_3) (\text{H}_2 ^{18}\text{O}) + \\ &k_3 (\text{HCl } ^{18}\text{O}_2 ^{16}\text{O}_2) (\text{H}_2 ^{18}\text{O}) + k_4 (\text{HCl } ^{18}\text{O}_3 ^{16}\text{O}) (\text{H}_2 ^{18}\text{O}) - k_{-1} (\text{HCl } ^{18}\text{O} ^{16}\text{O}_3) (\text{H}_2 ^{16}\text{O}) - \\ &k_{-2} (\text{HCl } ^{18}\text{O}_2 ^{16}\text{O}_2) (\text{H}_2 ^{16}\text{O}) - k_{-3} (\text{HCl } ^{16}\text{O} ^{18}\text{O}_3) (\text{H}_2 ^{16}\text{O}) - k_{-4} (\text{HCl } ^{18}\text{O}_4) (\text{H}_2 ^{16}\text{O}) \end{aligned}$$

En substituant les différentes concentrations et les différentes constantes de vitesse on obtient :

$$4(\text{HClO}_4) \frac{d\alpha}{dt} = k_1 (\text{HClO}_4) (\text{H}_2\text{O}) (\beta - \alpha)$$

En posant :

$$k = \frac{k_1}{4} (\text{H}_2\text{O}) \quad \text{ceci devient:}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (\beta - \alpha)$$

b) Relation entre l'échange isotopique et la réaction chimique (10)

L'expression précédente peut s'écrire dans le cas qui nous intéresse sous la forme :

$$\frac{d(^{18}\text{O dans HClO}_4)}{dt} = - \frac{d(^{18}\text{O dans H}_2\text{O})}{dt} = k (\beta - \alpha)$$

où α et β sont les abondances isotopiques respectives définies comme précédemment, k est la vitesse réelle de transfert atomique sans tenir compte du marquage pour une concentration donnée.

Cette valeur k est identique dans le cas d'un transfert monoatomique à la vitesse de la réaction chimique qui en est responsable.

La "constante de vitesse d'échange" k_{ex} , obtenue expérimentalement, mesurant la vitesse à laquelle l'abondance isotopique α atteint sa valeur α_∞ au bout d'un temps infini, est donnée par :

$$k_{\text{ex}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha}{\alpha_\infty - \alpha} \right) = - \frac{d \ln(\alpha_\infty - \alpha)}{dt} = - \frac{d \ln}{dt} \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \right)$$

Il s'agit donc de pouvoir relier k_{ex} à k .

A l'équilibre en l'absence d'un effet isotopique appréciable, les abondances isotopiques dans les différentes espèces doivent être égales et, puisque le nombre total d'atomes marqué est constant, on peut écrire :

$$4(\text{HClO}_4)\alpha + (\text{H}_2\text{O})\beta = [4(\text{HClO}_4) + (\text{H}_2\text{O})] \alpha_\infty \quad (1)$$

d'où l'on déduit :

$$\beta = \frac{[4(\text{HClO}_4) + (\text{H}_2\text{O})] \alpha_\infty}{(\text{H}_2\text{O})} - \frac{4(\text{HClO}_4)\alpha}{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$(\beta - \alpha) = \frac{|4(\text{HClO}_4) + (\text{H}_2\text{O})| \alpha_\infty - \alpha}{(\text{H}_2\text{O})} \left| 1 + \frac{4(\text{HClO}_4)}{(\text{H}_2\text{O})} \right|$$

$$(\beta - \alpha) = \left(1 + \frac{4(\text{HClO}_4)}{(\text{H}_2\text{O})} \right) (\alpha_\infty - \alpha)$$

$$\text{or } \frac{d\alpha}{dt} = k (\beta - \alpha)$$

$$= k \left| 1 + \frac{4(\text{HClO}_4)}{(\text{H}_2\text{O})} \right| (\alpha_\infty - \alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{d(\alpha_\infty - \alpha)} = k \left| 1 + \frac{4(\text{HClO}_4)}{(\text{H}_2\text{O})} \right| dt = k_{\text{ex}} dt$$

Compte tenu du fait que $k = k_1 (\text{H}_2\text{O}) / 4$
on en déduit la relation :

$$k_1 = 4 k_{\text{ex}} / |(\text{H}_2\text{O}) + 4(\text{HClO}_4)|$$

$$\frac{d\alpha}{d(\alpha_\infty - \alpha)} = k_1 dt$$

en intégrant

$$\text{Ln } \frac{(\alpha_\infty - \alpha_0)}{(\alpha_\infty - \alpha_t)} = k_1 t$$

en posant

$$F = \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha_t}$$

on a l'expression

$$\text{Ln } F = k_1 t$$

III - Résultats expérimentaux et premier traitement

La théorie précédente ne peut être applicable sans restriction qu'à des mesures remplissant deux conditions.

En tout premier lieu, l'hypothèse de la répartition isotopique normale doit être vérifiée.

En second lieu la cinétique d'échange ne doit être entachée d'aucun phénomène parasite.

La première condition peut être vérifiée en s'appuyant uniquement sur les mesures des enrichissements initiaux et finaux des réactifs.

La seconde l'est, si les réactions observées sont du premier ordre c'est à dire si :

$$\ln F = k_1 t$$

On présente ici les résultats expérimentaux et on juge des limites dans lesquelles ces conditions sont satisfaites.

a) Résultats expérimentaux :

Le tableau I et les figures 1 et 2 en rendent compte. Sur la figure 1 sont portées les courbes $\alpha(t)$ pour les différentes concentrations des solutions $H_2O - Cl_2O_7$ autour de $HClO_4$.

Sur la figure 2 sont portées les courbes $\ln F = kt$. Ce sont ces mesures qui doivent être jugées selon les critères précédents.

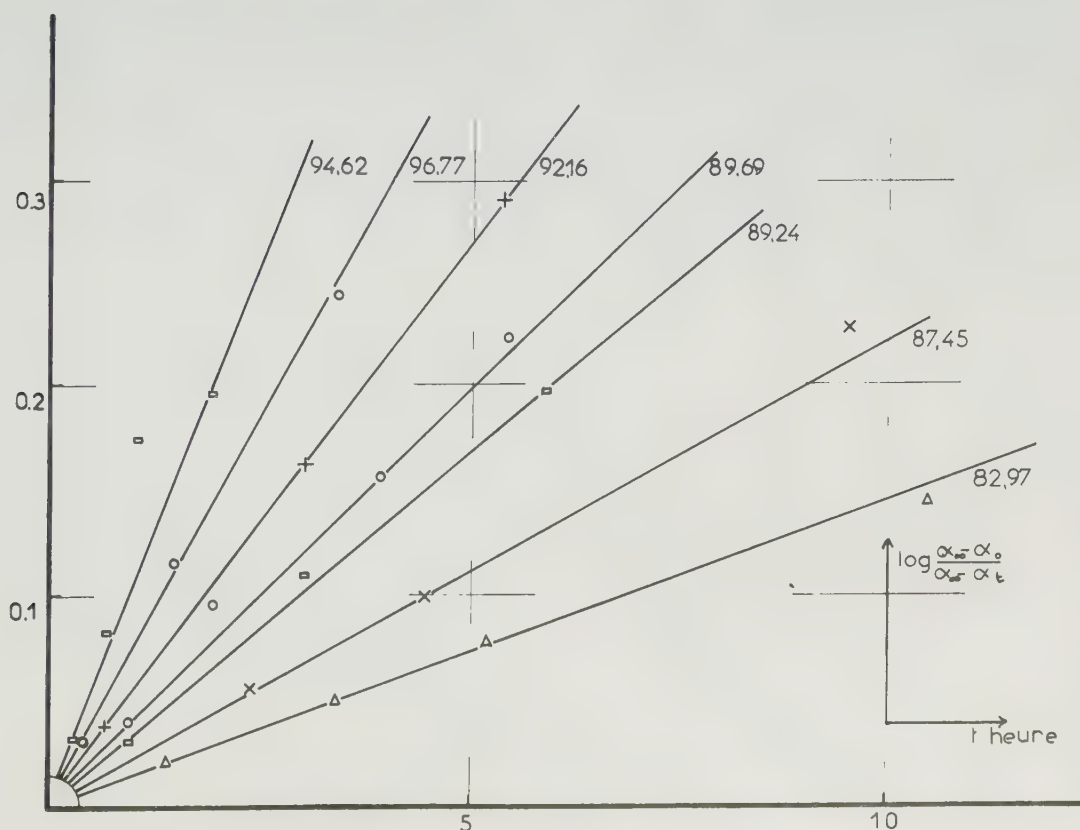


Fig. 2



Fig. 1

Expérience n°1				Expérience n° 2				Expérience n° 3			
t	α	F	logF	t	α	F	logF	t	α	F	logF
0h	0,197	1,000	0,000	0h	0,208	1,000	0,000	0h	0,205	1,000	0,000
0h10	0,199	0,992	0,004	1h	0,219	0,891	0,030	0h43	0,217	0,826	0,083
1h25	0,208	0,956	0,021	3h	0,236	0,775	0,111	1h	0,228	0,666	0,176
3h25	0,226	0,864	0,050	6h	0,256	0,639	0,196	2h	0,230	0,638	0,196
5h15	0,238	0,836	0,078	18h	0,279	0,479	0,320	4h57	0,2505	0,340	0,469
10h30	0,267	0,721	0,142	28h	0,309	0,279	0,555	8h20	0,254	0,289	0,540
23h	0,327	0,482	0,317	42h	0,318	0,214	0,670	12h53	0,250	0,347	0,460
48h	0,387	0,243	0,614	76h	0,320	0,204	0,690	27h23	0,2645	0,138	0,860
72h	0,430	0,0717	1,141	120	0,340	0,068	1,167	36h47	0,258	0,232	0,555
								48h	0,2575	0,239	0,539
								60h17	0,2605	0,195	0,625
								108.18	0,264	0,145	0,737
α	0,448			α	0,350			α	0,274		

Expérience n° 4				Expérience n°5			
t	α	F	log F	t	α	F	log F
0h	0,204	1,000	0,000	0h	0,195	1,000	0,000
1h	0,2185	0,916	0,038	0h20	0,203	0,929	0,032
2h25	0,225	0,879	0,057	0h40	0,200	0,956	0,019
4h32	0,2395	0,795	0,100	1h	0,219	0,788	0,104
9h32	0,275	0,589	0,230	2h	0,203	0,929	0,032
23h51	0,324	0,306	0,515	3h10	0,2305	0,686	0,164
48h02	0,339	0,219	0,660	5h	0,2615	0,411	0,386
71h55	0,338	0,225		13h13	0,273	0,305	0,516
144h	0,3405	0,210		23h53	0,281	0,239	0,622
				47h43	0,260	0,424	0,373
				97h49	0,267	0,363	0,440
α	0,377			α	0,308		

Expérience n° 6				Expérience n°7			
t	α	F	log F	t	α	F	log F
0h	0,202	1,000	0,000	0h	0,205	1,000	0,000
0h30	0,205	0,930	0,039	1h	0,219	0,899	0,040
1h	0,203	0,976	0,010	2h	0,229	0,827	0,095
1h30	0,2125	0,756	0,116	4h	0,244	0,719	0,156
2h30	0,219	0,605	0,219	6h	0,257	0,626	0,224
3h30	0,2205	0,570	0,244	10h	0,265	0,568	0,420
5h30	0,2255	0,453	0,334	20h	0,299	0,324	0,566
7h05	0,230	0,349	0,457	48h	0,327	0,122	0,265
9h30	0,232	0,302	0,520	60h	0,330	0,100	1,508
23h49	0,2315	0,3145		72h	0,339	0,072	
48h02	0,2305	0,3375					
α	0,245			α	0,344		

Tableau I

b) Critère de la répartition isotopique normale

Les enrichissements expérimentaux maximum α_{∞} sont les ordonnées asymptotiques des courbes $\alpha(t)$. On peut les comparer aux enrichissements théoriques calculés à l'aide de l'expression (1). C'est ce qui est fait dans le tableau II où les concentrations sont exprimées en fraction d'acide perchlorique dans les solutions $H_2O - HClO_4$.

Expérience	1	2	3	4	5	6	7 (*)
Concentration en % pondéral	96,45	97,88	98,99	97,49	98,50	99,40	97,76
Concentration en % molaire	82,97	89,24	94,62	87,45	92,16	96,77	89,69
Enr. Théorique	0,448	0,350	0,274	0,377	0,308	0,245	0,344
Enr. expéri.	0,427	0,320	0,265	0,338	0,284	0,232	0,334

(*) Expérience réalisée avec le deuxième appareil

Tableau II

On note que les enrichissements expérimentaux sont voisins des enrichissements théoriques mais l'écart ($\alpha_{th} - \alpha_{exp}$) est de l'ordre de + 5 à + 10 %. Ceci est assez satisfaisant d'autant plus que pour l'expérience 7 très soignée et sur laquelle on va revenir dans le paragraphe suivant cet écart n'est plus que de 3%.

c) Critère de la loi du premier ordre et limites d'application des lois théoriques (fig. 2).

Dès que le temps de demi réaction est atteint, on voit que les expériences 2,3, et 5 s'écartent nettement d'une cinétique du premier ordre.

Inversement, les expériences 1,4,6 et 7 semblent se dérouler suivant une loi du premier ordre.

Remarquons que l'expérience 7 qui a été faite dans des conditions telles que l'on puisse penser que toutes possibilités d'hydratation soient minimum, se rapproche beaucoup plus que toute autre expérience d'une loi de premier ordre.

La critique des expériences peut porter sur deux points essentiels :

- d'une part la réaction ne se fait pas rigoureusement à l'équilibre d'autre part une certaine hydratation du milieu n'est pas exclue en cours d'expérience.

α - Influence de la mise en équilibre :

Les concentrations initiales des produits que l'on mélange sont différentes de celles des particules qui existeront à l'équilibre. De ce fait, on a un milieu hors d'équilibre qui est le siège d'une réaction d'hydrolyse de l'anhydride perchlorique provenant de l'autodissociation de l'acide perchlorique anhydre équilibré comme l'a montré la première partie. L'anhydride réagit avec le monohydrate qui a pris naissance lors de l'addition de H_2^{18}O .

Dans ces conditions il se passe deux choses bien distinctes :

- a) Dans un premier temps *mise en équilibre des particules* du milieu comme le montre la première partie de cette étude.
- b) Dans un second temps *la mise en équilibre isotopique* de l'oxygène ^{18}O entre les différents constituants.

En réalité, il serait nécessaire, pour éliminer cet écueil, de faire un mélange des acides *équilibrés* de même concentration déterminée, l'un étant marqué, alors que l'autre aurait un enrichissement naturel.

Mais alors dans ces conditions, il ne nous est plus possible de faire la différence entre les perchlorates enrichis par échange et les perchlorates marqués au départ, car il est matériellement impossible de précipiter sélectivement les ions perchlorates enrichis par échange. Le perchlorate de potassium, qu'on précipiterait, serait alors dû aux mélanges de tous les ions ClO_4^- et l'enrichissement ^{18}O ne serait que l'enrichissement moyen.

Ces réflexions sont dûes au fait que JN. NORTON et RG. DICKINSON (11) ont étudié, avec un traceur radioactif, la vitesse de réaction à l'équilibre entre l'acide arsénieux et les iodures. Dans leurs expériences, les concentrations initiales d'arsenic III et d'arsenic V ne différaient pratiquement pas des concentrations qu'ils auraient à l'équilibre en présence d'iodure. Cette condition réalisée, ils ajoutaient à ce mélange un volume mesuré d'iodure de potassium. Ils laissaient alors la réaction se dérouler bloquant leur échange à certain moment par dilution d'eau. Ils précipitaient alors l'arsenic sous forme d'arséniate de magnésium et d'ammonium. Ils mesuraient sur ce précipité la radioactivité de l'arsenic V qui au départ de la réaction est uniquement constitué par l'isotope non radioactif.

β - Influence de l'hydratation de la solution :

Le deuxième point à considérer provient du fait que l'équilibre final ne correspond pas à l'enrichissement que l'on peut calculer théoriquement en employant la formule :

$$4(\text{HClO}_4)_\alpha + (\text{H}_2\text{O})_\beta = \{4(\text{HClO}_4) + (\text{H}_2\text{O})\} \alpha_\infty$$

Précisons que pour appuyer cette hypothèse l'expérience 7 est celle qui se rapproche le plus de l'enrichissement théorique à l'équilibre.

On est conduit à admettre que les différentes ouvertures de rodages ont entraîné une dilution du marqueur ce qui conduit à un enrichissement final plus faible. En conséquence seuls les premiers points de chaque expérience sont utilisables.

γ - Palliatifs

Il ne semble pas que l'hypothèse de la superposition des cinétiques soit considérable si l'on admet justement que le processus d'échange est entièrement lié au processus de mise en équilibre. Il est à peu près certain par contre que l'hypothèse d'une hydratation soit plus importante. Comme de toute façon celle-ci se produit dans le temps au cours des ouvertures successives des appareils, on doit pouvoir utiliser sans difficulté les premiers points de chaque courbe $\text{LnF} = k_1(t)$ et mieux encore, prendre pour valeur de k_{exp} les pentes des tangentes à l'origine : c'est ce qui a été fait.

IV - Traitement final des résultats expérimentaux *Interprétation.*

Traitement final des expériences :

Compte tenu de la relation liant la constante expérimentale mesurée à la constante d'échange vrai

$$k_1 = \{(\text{H}_2\text{O}) + 4(\text{HClO}_4)\} k_{\text{ex}} / 4$$

Le tableau suivant résume les résultats :

concentration	92,97	87,45	89,24	89,69	92,16	94,62	96,77
$k_{ex}^{min} - l \cdot 10^{-3}$	0,246	0,373	0,556	0,656	0,8933	1,672	1,227
$\tau_{ex}^{min} - l \cdot 10^{-3}$	4054	2678	1796	1522	1119	814	598
$k_1^{min} - l \cdot 10^{-3}$	0,282	0,412	0,604	0,711	0,5903	1,7404	1,2591

Sur la figure suivante a été porté k_1 en fonction de la concentration du milieu.

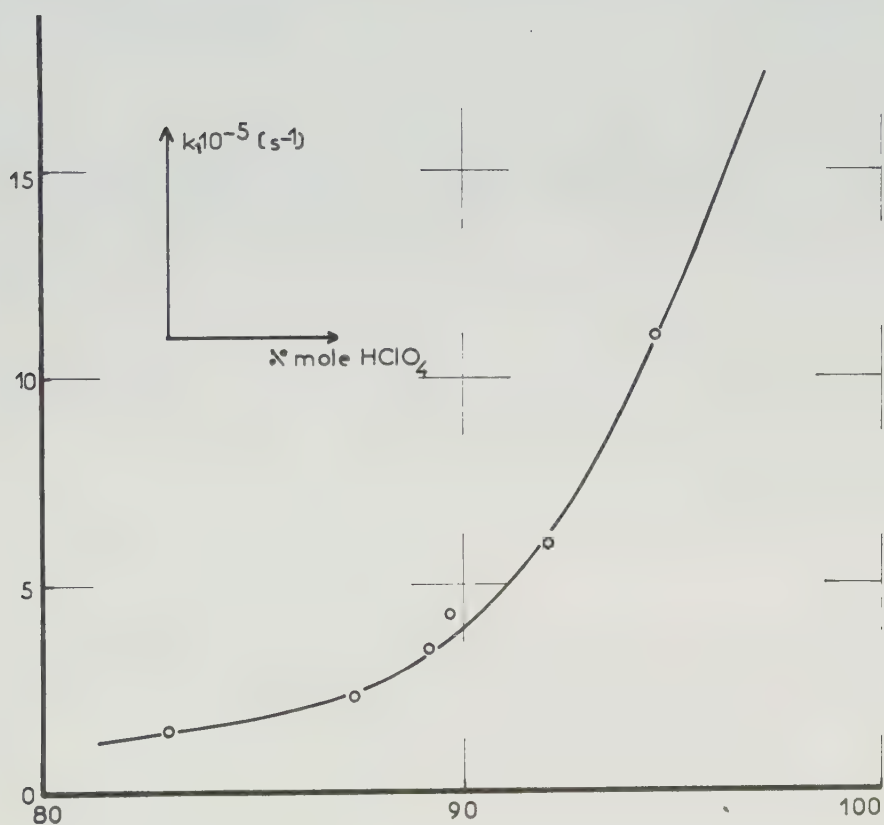


Fig. 3

On observe expérimentalement une augmentation considérable de la valeur de la constante de vitesse d'échange après 90% en mole d'acide dans le domaine $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$.

Or cela correspond exactement au domaine où la quantité de Cl_2O_7 due aux équilibres de l'acide perchlorique, commence à devenir importante.

Dans ces conditions, on est amené à faire le rapport entre les valeurs des constantes de vitesse et, par exemple, le nombre de moles de Cl_2O_7 présent dans le milieu tel qu'il a pu être déterminé dans la première partie.

La figure suivante représente les résultats obtenus.

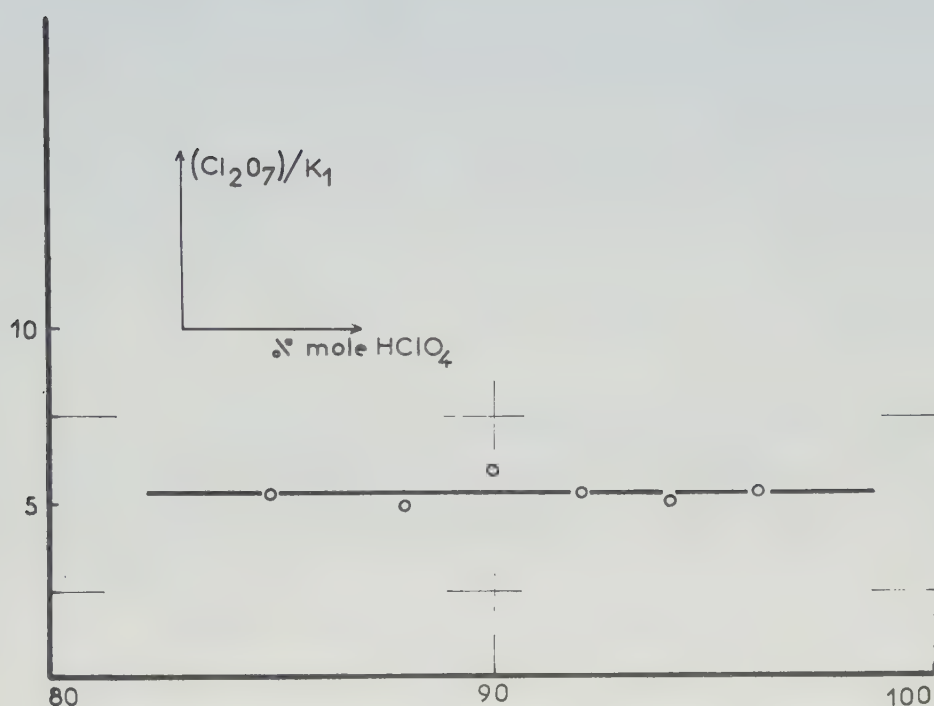


Fig. 4

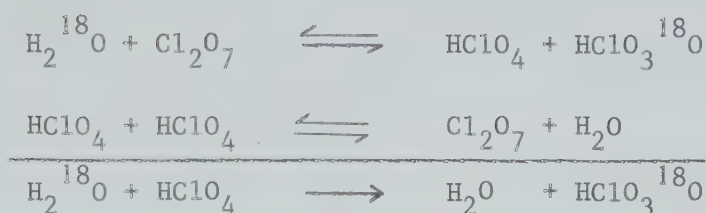
Mécanisme d'échange isotopique

En définitive l'échange d'oxygène se fait suivant une loi monomoléculaire de constante k_1 propre à l'échange $\text{HClO}_4 + \text{H}_2^{18}\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_3^{18}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

$$k_1 = 5,2 \cdot 10^{-2} (\text{Cl}_2\text{O}_7)$$

qui indique le rôle intermédiaire prépondérant que joue l'anhydride perchlorique dans cette réaction. Simultanément est confirmée la présence de Cl_2O_7 "autour de HClO_4 ". Il en est de même des lois régissant cet équilibre.

On est donc amené à faire intervenir Cl_2O_7 dans la réaction d'échange ce que l'on peut écrire de manière brute sous la forme :



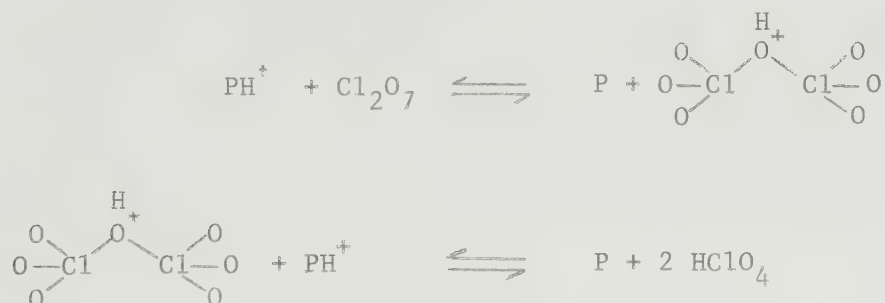
Echange isotopique et mise en équilibre de HClO_4 :

Le fait le plus frappant au-delà de la proportionnalité entre la constante d'échange k_1 et la concentration en anhydride perchlorique est la quasi identité de cette constante de vitesse à la constante partielle $k_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ que l'on a calculée en admettant que les réactions de mise en équilibre de HClO_4 étaient jusqu'à un certain point du type acide-base généralisé. On doit en effet comparer :

$$k_{\text{Cl}_2\text{O}_7} = 6,2 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad k_1 = 5,2 \cdot 10^{-2}$$

Ce résultat est suffisamment exceptionnel pour que l'on puisse affirmer que les mécanismes de mise en équilibre et d'échange d'oxygène ont une partie commune qui correspond à l'intervention de l'anhydride perchlorique.

Allant plus loin on est en droit d'affirmer que ce mécanisme intermédiaire joue le même rôle que celui qui intervient dans l'hydrolyse d'estérification et l'échange isotopique d'oxygène pour les esters carboxyliques étudiés par ROBERTS et UREY (12). Il y a donc un "mécanisme symétrique". On peut sans trop de risques admettre qu'il y a *hydrolyse réversible de Cl_2O_7* et qu'un porteur de proton PH^+ réagit suivant :



On notera que cette attaque électrophyle sur l'oxygène de pont est tout à fait parallèle aux attaques nucléophyles indiquées par HEUBEL et coll (13) dans le cas de composés où peuvent intervenir des ponts S-O-S.

Conclusion :

En résumé il a été montré :

1°) que la réaction obéissait au critère de la répartition isotopique normale.

2°) que sa constante primaire de vitesse était proportionnelle à la concentration en Cl_2O_7 du milieu calculée à l'aide des constantes d'équilibre de l'hypothèse (b), ce qui est en fait, simultanément, une confirmation de celle-ci.

3°) que la mise en équilibre réversible de HClO_4 et l'échange isotopique ont un mécanisme intermédiaire commun directeur et que celui-ci est, probablement, une protonation de Cl_2O_7 sur l'oxygène du pont.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - J.O. EDWARDS "Inorganic Réaction Méchanism"
- (2) - C.A. BUNTON, E.A. HALEVI et D.R. LLEWELLYN
J. Chem. Soc. 4913, 1952
- (3) - N. BOUT
Thèse, Montpellier, 1966
- (4) - A.C. PAVIA
Thèse, Montpellier, 1968
- (5) - H. TAUBE "Annual Reviews of Nucléar Sciences"
Vol. 6, p.282, 1956
- (6) - M. DOLE
Chem. Revs. 275, 50, 1952
- (7) - T.C. HOERING, F.T. ISHIMORI et H.O. Mc-DONALD
J. Am. Chem. Soc. 3876, 80, 1958
- (8) - B. KEISH, J.W. KENNEDY et A.C. WAHL
J. Am. Chem. Soc. 4778, 80, 1958
- (9) - I. ROBERTS et H.C. UREY
J. Am. Chem. Soc. 2580, 61, 1939
- (10) - G. M. HARRIS
Trans. Faraday Soc. 716, 47, 1951
- (11) - J.N. NORTON et R.G. DICKINSON
J. Am. Chem. Soc. 1358, 59, 1937
- (12) - I. ROBERTS et H.C. UREY
J. Am. Chem. Soc. 2584, 61, 1939
- (13) - Y. AUGER et J. HEUBEL
Thèse, Lille, 1970

REACTIONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES SOLUTIONS AUTOUR DE L'ACIDE ANHYDRE

par Jean-Claude MAUPETIT

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences, Place Bataillon, Montpellier.)

A - ASPECT QUALITATIF DU PROBLEME

La spectroscopie Raman est capable de résoudre bien des questions concernant la composition et la structure des solutions. Le type de spectre obtenu, c'est à dire le nombre de raies, le facteur de dépolarisation de chaque raie, les variations des fréquences produites par des substitutions isotopiques et la comparaison avec le spectre infra rouge sont autant d'éléments permettant d'identifier et même de déterminer la symétrie des différentes espèces présentes.

Cette technique a été largement employée pour déterminer la composition des différents acides forts comme HNO_3 et H_2SO_4 (1) (2).

Pour l'acide perchlorique, seule une étude de la région $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ a été faite par différents auteurs (3) (4) dans le but de déterminer l'apparition dans le milieu d'acide non dissocié, et ce, en étudiant l'intensité d'émission de la bande ν_1 de ClO_4^- .

Le travail le plus récent sur cette question est dû à HEIZINGER et WESTON (5). Cependant aucune étude du domaine $(\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^- - \text{HClO}_4)$ n'a été faite de façon systématique jusqu'à ce jour. Il a donc paru intéressant de chercher à dénombrer les particules présentes dans le milieu et d'étudier l'intensité d'émission de leurs bandes caractéristiques chaque fois que cela est possible.

Par analogie avec le travail de CHEDIN (1) sur l'acide nitrique et la mise en évidence du pentoxyde d'azote dans ce milieu, les conclusions du premier chapitre ont conduit à essayer de mettre en évidence dans l'acide perchlorique anhydre et dans son voisinage les particules réellement pré-

sentes que différentes interprétations thermodynamiques ont révélées.

Naturellement, la connaissance des spectres Raman des composés purs suivants , Cl_2O_7 , HClO_4 et ClO_4^- est indispensable.

- Etude des spectres de Cl_2O_7 , HClO_4 et ClO_4^-

La figure 1 représente dans l'ordre les spectres Raman de Cl_2O_7 , HClO_4 et ClO_4^- à l'état liquide.

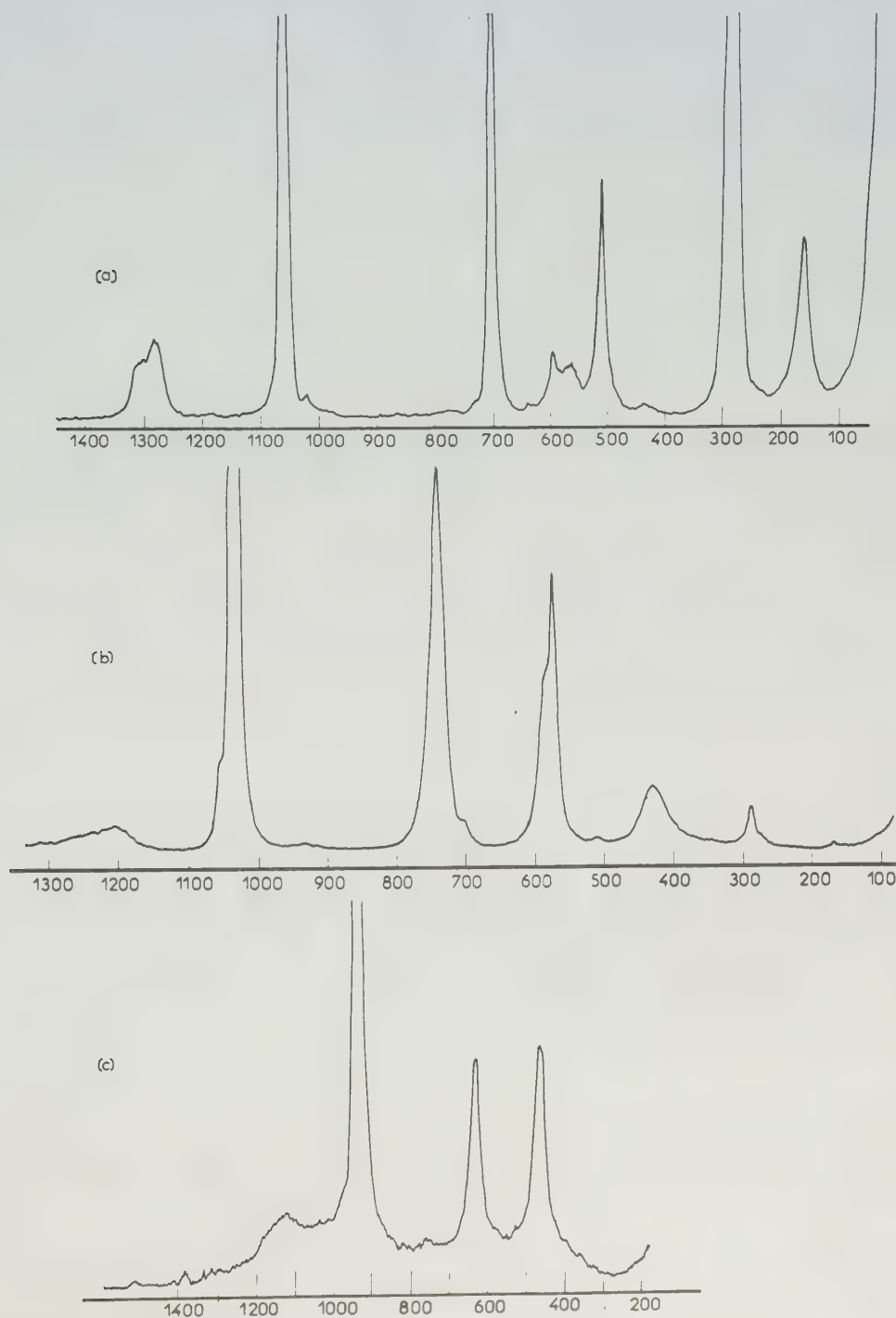


Fig. 1

Il convient de signaler que le spectre de ClO_4^- est celui obtenu pour le dihydrate de l'acide perchlorique.

- Anhydride perchlorique.

C'est le premier spectre Raman de Cl_2O_7 à l'état pur liquide puisque FONTEYNE (6) a travaillé uniquement en solution à 40% dans CCl_4 . Il conviendrait d'en faire une étude complète qui sortirait du cadre de ce travail et qui fera l'objet d'un mémoire ultérieur. Disons simplement que parmi les attributions proposées par divers auteurs certaines semblent devoir être modifiées, notamment la bande intense à 700cm^{-1} qui apparaît ici entièrement polarisée, ne peut être la vibration $\nu_{\text{as}} \text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ comme l'avait cru GIGUERE (7). Il semble plus logique de l'attribuer à $\nu_{\text{s}} \text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$. La vibration asymétrique se trouverait alors à 775cm^{-1} (raie polarisée ayant une faible intensité en Raman et une intensité moyenne en I.R. (8)).

D'un autre côté le doublet 288 et 279cm^{-1} (la première fortement polarisée, l'autre dépolarisée) peut être assigné à la déformation du pont $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ (288cm^{-1}) et aux modes de torsions des ClO_3 terminaux (279cm^{-1}).

- Acide perchlorique.

La comparaison des spectres Raman de HClO_4 anhydre et équilibré et de Cl_2O_7 met en évidence la présence de raies dues à ce dernier. Elles sont relativement moins intenses que celles dues à l'acide perchlorique sauf pour deux d'entre elles à 288 et 279 et à 1060cm^{-1} .

En particulier le doublet à $288 - 279\text{cm}^{-1}$ apparaît d'autant plus nettement que dans ce domaine, il n'y a aucune émission caractéristique de l'acide. Il faut signaler que historiquement, les premiers auteurs (3) (9) ont eu des difficultés pour expliquer sa présence. Certains ont voulu voir dans cette émission le mouvement de torsion des $\text{O} - \text{H}$. Plus récemment, mais en infra rouge GIGUERE et SAVOIE (10) lors de leur étude de Cl_2O_7 , avaient conclu à la présence d'heptoxyde de chlore qui pour eux n'est qu'un produit de décomposition de l'acide sous l'action de la lumière.

La raie à 1060cm^{-1} en Raman est largement englobée dans la raie à 1040cm^{-1} de l'acide. Elle est beaucoup moins visible que le doublet et de ce fait n'a pas été signalée avant.

Notons que, bien que d'intensité moindre, deux autres raies apparaissent très nettement dans ce spectre, l'une à 510cm^{-1} et l'autre à 700cm^{-1} .

- L'ion perchlorate.

Puisque l'anhydride perchlorique apparait, il est logique de penser qu'il en sera de même de l'ion ClO_4^- .

En comparant les figures (b) et (c) on remarque que la raie la plus intense du spectre ClO_4^- , à savoir ν_1 , vibration de valence symétrique de l'ion perchlorate (symétrie Td), apparait effectivement à 936cm^{-1} mais très faiblement.

Remarquons que, d'après les deux équilibres proposés dans un mémoire précédent, on doit attendre une concentration beaucoup moins importante en ions ClO_4^- qu'en Cl_2O_7 . Ceci correspond parfaitement aux observations faites et constitue une justification qualitative des hypothèses thermodynamiques développées tout au long des deux premières parties.

Pour confirmer ce fait expérimental, (intensité plus faible pour $\nu_{\text{ClO}_4^-}$ par rapport à $\nu_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$), le spectre Raman d'un mélange $\text{KClO}_4 - \text{HClO}_4$ a été enregistré et est représenté sur la figure suivante. Il permet de voir croître $\nu = 936\text{cm}^{-1}$.

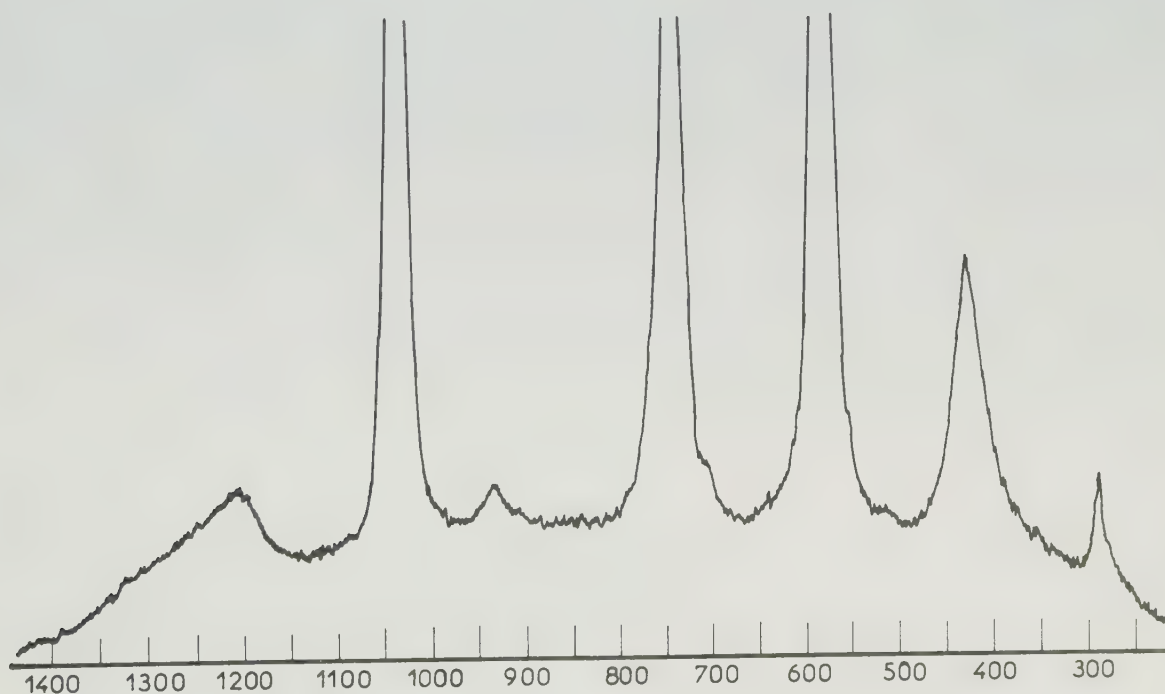


Fig . 2

Il semble dans ces conditions que la paire ionique ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-$) entraîne l'étirement d'une liaison Cl - O de façon à déformer ClO_4^- et aboutir ainsi à une symétrie C_{3v} .

C'est cette hypothèse qui permet de comprendre la faiblesse relative de la bande à 936cm^{-1} dans l'acide anhydre.

B - ETUDE QUANTITATIVE DE L'EQUILIBRE D'AUTODESHYDRATATION ET DE SA CINETIQUE

I - Principe :

Le principe fondamental qui régit l'analyse quantitative par effet Raman est le suivant. Le spectre Raman d'un mélange de molécules A, B, ... C sans interaction forte entre elles est en première approximation la superposition des spectres de chacune d'elles. Si C est la concentration des molécules A dans le mélange, l'intensité d'émission d'une radiation Raman A est :

$$I_A = k \cdot C_A$$

C_A étant la fraction molaire de A dans le mélange.

Cette intensité I_A se traduit sur l'enregistrement par une raie dont l'aire est :

$$S = f(I_A)$$

$$S = f(k \cdot C_A) = f'(C_A)$$

où S est une fonction de la concentration (l).

On a donc préparé une série de mélanges dont on enregistre le spectre ou dans le cas des cinétiques, les enregistrements à des temps donnés.

L'aire de la raie étudiée sera comparée à l'aire de la même raie donnée par un étalon. L'acide anhydre a été choisi pour référence afin d'avoir toujours la même composition.

Cette façon de procéder permet d'éliminer un certain nombre de facteurs qui peuvent être la cause d'erreurs dans une mesure d'intensité absolue (intensité de la source, réglage des miroirs... etc).

Pour un mélange quelconque à X % mole d'eau ou d'anhydride on mesure le rapport $\frac{S_X}{S_{anh}}$ des aires de la raie à 288cm^{-1} émise pour le mélange X % et l'acide anhydre pris comme étalon.

Le volume diffusant reste constant; la masse diffusante varie donc en même temps que la densité des mélanges.

On a donc cherché à se libérer de cette cause d'erreur en effectuant la correction suivante :

$$I_{rx} = \frac{S_x}{S_{anhy}} \cdot \frac{d_{anhy}}{d_x}$$

I_{rx} est l'intensité relative intégrée pour la solution de composition X .

d_{anh} et d_x sont les densités de l'acide anhydre et de la solution considérée.

II - Etude de la cinétique d'autodissociation de l'acide anhydre par spectroscopie Raman.

Dans des expériences dites "d'évolutions spontanées" BARRAL (11) a étudié par conductivité l'évolution de l'acide anhydre à différentes températures. Il a observé que la conductivité augmente dans le temps et au regard des équations écrites pour décrire le milieu, cette augmentation de conductivité doit correspondre à celle de la particule conductrice, $H_5O_2^+$ comme l'ont montré G. MASCHERPA, A et J. POTIER (12).

Mais la croissance de $H_5O_2^+$ entraîne celle de la paire ionique et évidemment d'après l'équation (b) de la première partie, il en va de même de l'anhydride.

Donc l'étude de l'évolution de la raie à $288cm^{-1}$ pour Cl_2O_7 doit apporter des renseignements quantitatifs.

Comme pour l'étude de ces phénomènes par mesure de conductivité électrique(11) il convient de déterminer aussi soigneusement que possible l'instant zéro. Compte tenu de la très faible vitesse de réaction à basse température ($-78^\circ C$), c'est en jouant sur la température qu'il est possible d'éviter toute mise en équilibre et d'obtenir l'instant zéro avec précision .

Résultats:

Les données expérimentales concernant les expériences A et B se trouvent réunies dans le tableau I.

Expérience A				Expérience B			
temps en minute	Ir ₂₈₈	$\frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t}$	$\text{Ln } \frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t}$	temps en minute	Ir ₂₈₈	$\frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t}$	$\text{Ln } \frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t}$
0	2,17	1,000	0,0000	0	0,51	1,000	0,0000
10	3,97	1,299	0,11354	15	2,81	1,319	0,120
20	4,73	1,485	0,17192	32	4,43	1,705	0,232
30	5,76	1,847	0,26656	35	4,70	1,792	0,253
40	6,41	2,183	0,33904	40	5,24	1,995	0,300
50	6,96	2,586	0,41050	50	6,18	2,487	0,396
70	8,47	5,147	0,71152	60	6,72	2,895	0,462
110	9,23	10,288	1,01247	70	7,19	3,380	0,529
180	9,67	24,038	1,38049	80	7,39	3,643	0,562
∞	10			100	8,31	5,646	0,752
				140	8,32	8,064	0,908
				215	9,39	15,674	1,196
				320	9,59	23,041	1,363

Tableau I

La figure (3) représente les graphes d'une expérience. On y constate qualitativement la croissance en fonction du temps de la bande $\nu_{\delta} = 288\text{cm}^{-1}$ relative à Cl_2O_7 . On a choisi d'étudier cette bande plutôt qu'une autre car elle est intense et apparaît dans un domaine où l'acide n'émet pas.

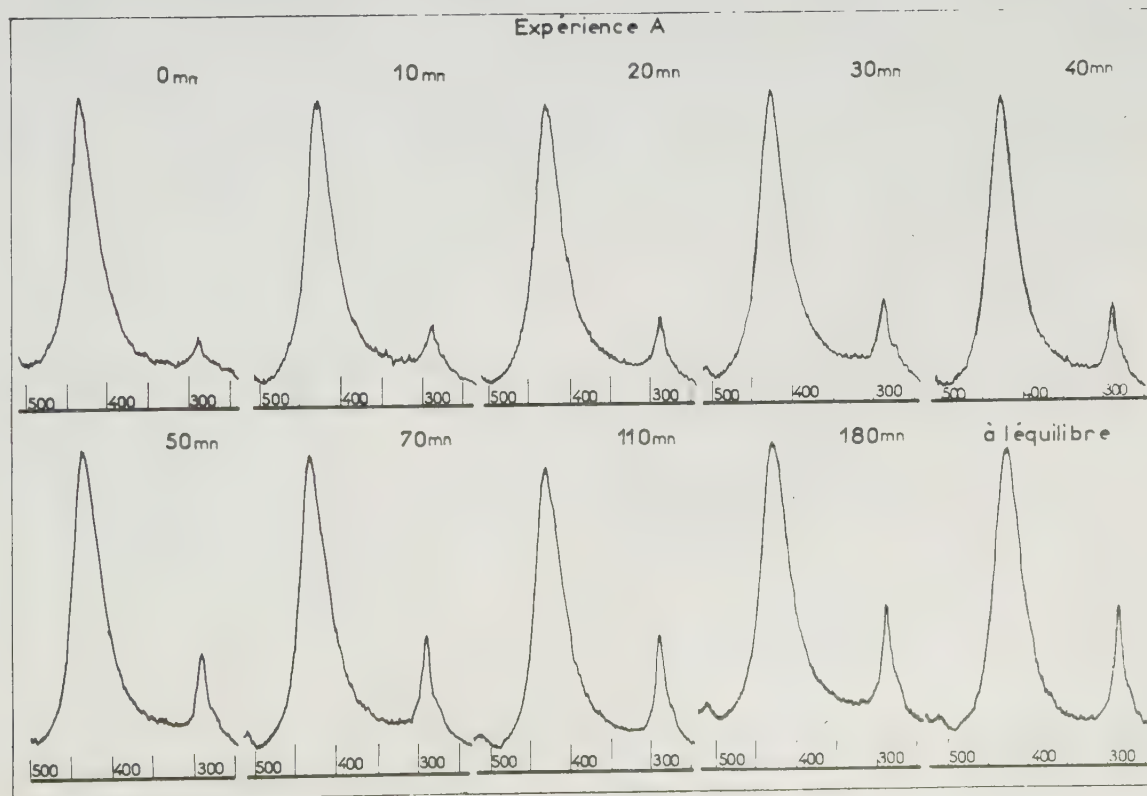


Fig. 3

Il y a donc bien, comme attendu mise en équilibre de l'acide et donc croissance de la concentration en anhydride perchlorique. La figure (4) indique les résultats des diverses mesures dans le diagramme $\log \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} = f(t)$ et $I_{r_{288}} = f(t)$.

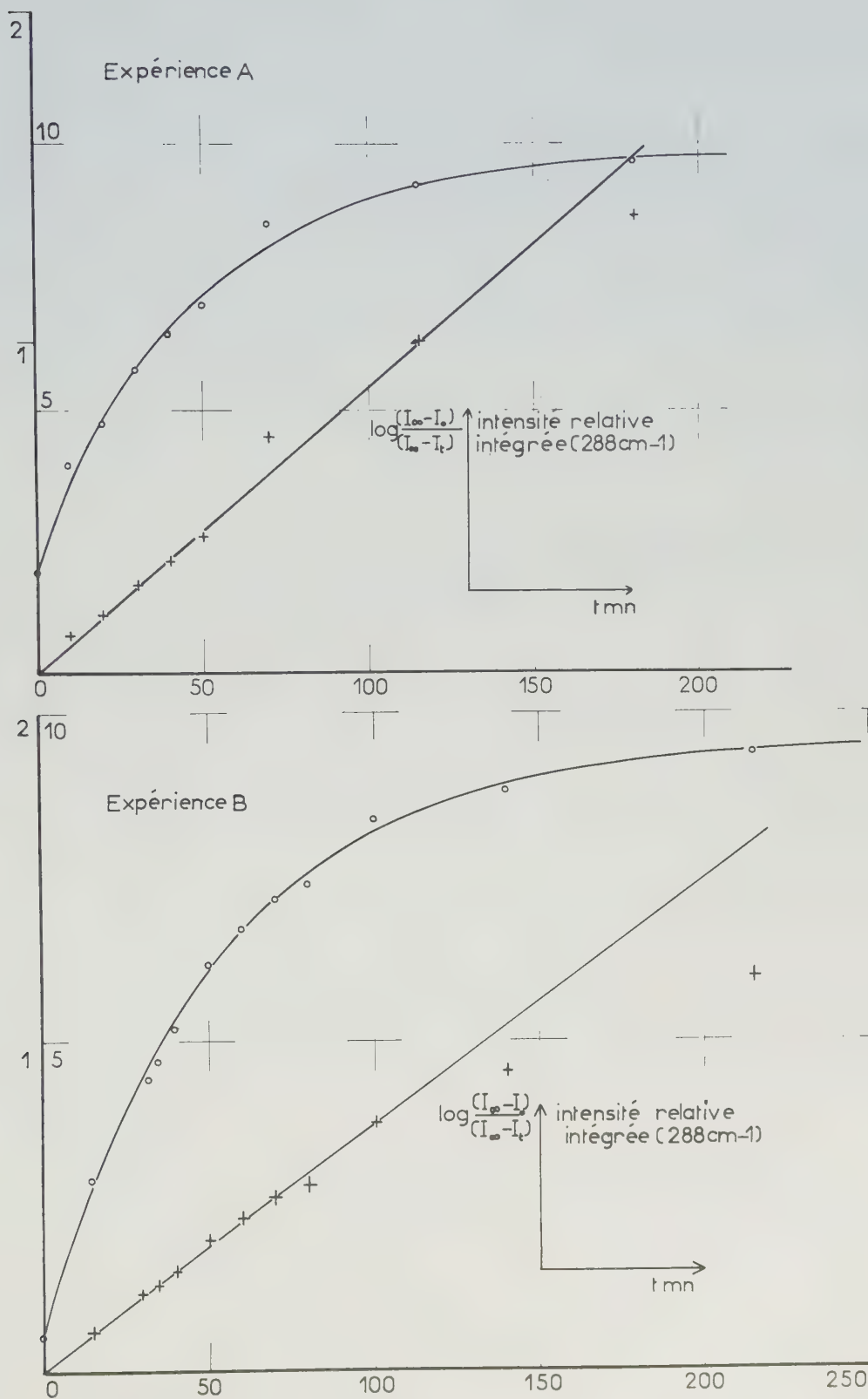


Fig. 4

Les constantes de vitesse ou temps de relaxation sont du même ordre que celles données par BARRAL (11) à partir des mesures de conductivité pour l'acide anhydre.

BARRAL	k_{anhy}	$= 0,66 \cdot 10^{-2}$	à 20°C
ce travail	k_A	$= 0,85 \cdot 10^{-2}$	à température ambiante
	k_B	$= 0,75 \cdot 10^{-2}$	

En conclusion on peut dire que l'intérêt de ces expériences est de mettre en évidence d'une façon très nette les phénomènes qui se produisent au sein de la solution; phénomènes qui avaient été prédits par la cinétique de conductivité. Cl_2O_7 et H_5O_2^+ (la particule conductrice) voient leur concentration croître dans la solution jusqu'à leur valeur d'équilibre.

C'est donc une confirmation directe des différentes hypothèses avancées.

III - Etude de l'intensité des bandes à 288 et à 936 cm^{-1} "autour de HClO_4 ".

Après avoir mis en évidence que la cinétique de l'acide anhydre est bien due à l'équilibre d'autodeshydratation proposé, il semblait normal d'étudier les phénomènes autour de l'acide anhydre et de montrer ainsi le rôle prépondérant de Cl_2O_7 et celui complémentaire de H_5O_2^+ et ClO_4^- .

Ici les intensités sont déterminées par la mesure de l'aire des pics enregistrés.

Les résultats seront présentés dans les tableaux (II) et (III).

La colonne 4 du tableau contient les intensités d'émission relatives intégrées de la raie à 288 cm^{-1} , de la raie à 936 cm^{-1} dans le tableau.

Ces valeurs sont corrigées de la variation de densité dans la colonne 6. Arbitrairement la valeur 1 est attribuée à la bande de l'acide anhydre à 288 cm^{-1} .

Concentration pondérale $H_2O-HClO_4-Cl_2O_7$	C. Molaire dans $H_2O-HClO_4-Cl_2O_7$	C. Molaire dans $H_2O - Cl_2O_7$	$\frac{i_x}{i_{anh}}$	$\frac{d_{anh}}{d_x}$ 20°C*	Ir_x
97,78	88,77	44,38	0,0664	0,9902	0,066
98,01	89,84	44,92	0,1057	0,9925	0,105
98,49	92,11	46,05	0,1216	0,9949	0,121
98,75	93,39	46,69	0,1626	0,9962	0,162
99,15	95,42	47,71	0,3106	0,9979	0,310
99,51	97,31	48,65	0,3814	0,9989	0,381
99,64	98,05	49,02	0,4623	0,9993	0,462
99,71	98,41	49,21	0,5422	0,9995	0,542
99,84	99,15	49,57	0,7382	0,9997	0,738
100	100	50,00	1,0	1,000	1,0
0,66	1,20	50,60	1,2851	0,9999	1,285
1,12	2,02	51,01	1,4852	0,9998	1,485
1,77	3,17	51,58	1,6256	0,9996	1,625
2,79	4,95	52,47	2,0011	0,9993	2,000
6,31	10,92	55,46	3,337	0,9977	3,330

* densité tirée du travail de N. BOUT et J. POTIER (13)

tableau II

On a étudié de la même façon la raie à $936cm^{-1}$; nous avons pris arbitrairement égale à 1 la raie à $936cm^{-1}$ pour l'acide anhydre .

Concentration pondérale $H_2O - ClO_4$	C. Molaire dans $H_2O - HClO_4$	C. Molaire dans $H_2O - Cl_2O_7$	$\frac{i_x}{i_{anh}}$	$\frac{d_{anh}}{d_x}$	Ir_x
97,78	88,77	44,38	2,423	0,9902	2,40
98,01	89,84	44,92	2,211	0,9925	2,20
98,49	92,11	46,05	1,447	0,9949	1,44
98,75	93,39	46,69	1,249	0,9962	1,245
99,15	95,42	47,71	0,709	0,9979	0,708
99,51	97,31	48,65	0,443	0,9989	0,443
99,64	98,05	49,02	0,361	0,9993	0,361
99,71	98,41	49,21	0,334	0,9995	0,334
99,85	99,15	49,57	0,150	0,9997	0,1505
100,00	100,00	50,00	0,100	1,000	0,100

Tableau III

Les figures 5 et 6 représentent I_{r_x} en fonction de la concentration dans le binaire $H_2O - Cl_2O_7$ respectivement pour $\nu = 288$ et $\nu = 936 \text{ cm}^{-1}$.

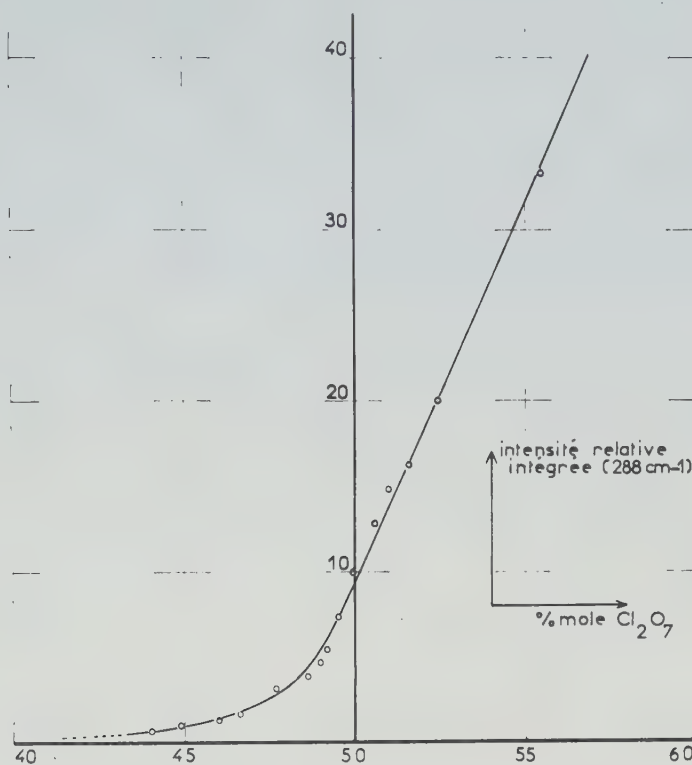


Fig. 5

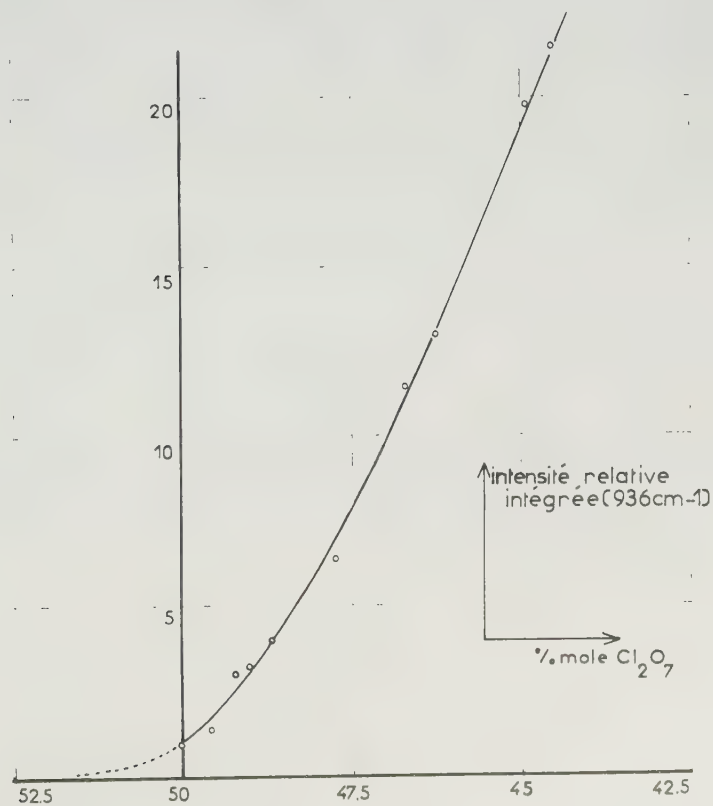


Fig. 6

Remarque :

Il est difficile de relier les courbes (a) et (b). En effet dans les hypothèses énoncées on a admis pour une raie la proportionnalité entre l'intensité et la concentration mais rien ne permet d'affirmer que ce coefficient de proportionnalité soit le même pour la raie à 288 et à 936cm^{-1} (rappelons que 288 correspond à une déformation $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ et 936 à une vibration de valence $\text{Cl} - \text{O}$).

IV - Exploitation des résultats et conclusion

Restait à déterminer, à partir des résultats expérimentaux résumés par la figure (5), la valeur de la constante d'équilibre qui donnerait une concentration en Cl_2O_7 en accord avec ces expériences.

On peut déjà constater que l'aspect général rappelle les courbes représentant les concentrations des différentes particules obtenues par la résolution numérique du système d'équation.

Comme, par calcul sur machine, il est très facile de faire varier la valeur de k_1 ; et ainsi de posséder, pour chacune des valeurs les concentrations de Cl_2O_7 , on a fait le rapport entre Ir_x pour $\nu = 288\text{cm}^{-1}$ et la concentration en Cl_2O_7 par kilogramme de solvant.

C'est pour $k_1 = 0,313 \cdot 10^{-3}$ que le rapport $\frac{\text{Ir}_x(288)}{C(\text{Cl}_2\text{O}_7)}$ reste constant dans le domaine étudié.

Le tableau suivant résume les valeurs du rapport $\frac{\text{Ir}_x(288)}{C(\text{Cl}_2\text{O}_7)}$

Concentration nominale %	99	98	97	96	95	94	93	90	87
Cl_2O_7									
$k = 0,313 \cdot 10^{-3}$	0,2266	0,1719	0,1330	0,1054	0,0834	0,0703	0,0589	0,0369	0,0246
Ir_x/C	38,32	36,06	36,09	36,53	37,17	36,98	36,53	35,50	31,165

Tableau IV

Il convient de remarquer que la constante obtenue par mesure de spectroscopie Raman est trois fois plus importante que celle déterminée par conductivité.

Cela implique une concentration de Cl_2O_7 qui est 1,8 à 1,9 fois plus importante que la concentration obtenue par conductivité.

En conclusion, bien que l'accord avec les valeurs obtenues par conductivité ne soient pas parfaites, on retrouve l'ordre de grandeur des phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - J. CHEDIN
Thèse, Paris, 1943
- O. REDLICH et J. BIGELIESEN
J. Am. Chem. Soc. 1883,65?1943
- (2) - T.F. YOUNG et L.A. BLATZ
Chem. Revs. 93,44,1949
- T.F. YOUNG
Rec. Chem. Prog. 12,81,1951
- (3) - O. REDLICH, E.K. HOLT et J. BIGELIESEN
J. Am. Chem. Soc. 13,66,1944
- (4) - G.C. HOOD, O. REDLICH et C.A. REILLY
J. Chem. Phys. 2067,22,1954
- (5) - HEINZINGER et WESTON
J. Chem. Phys. 272,42,1965
- (6) - R. FONTEYNE
Natuurw. Tydschr. (Ghent) 112,20,1938
- (7) - P.A. GIGUERE et R. SAVOIE
Cand. J. of Chem. 495,40,1962
- (8) - A.C. PAVIA
Thèse, Montpellier, 1968
- (9) - A. SIMON et M. WEIST
Z. Anorg. u. Allegem. Chem. 301,268,1952
- (10)- R. SAVOIE et P.A. GIGUERE
Cand. J. of Chem. 991,40,1962
- (11)- J.P. BARRAL
D.E.S., Montpellier, 1968
- (12)- G. MASCHERPA, J. et A. POTIER
J. Chim. Phys. 190,1969
- (13)- N. BOUT et J. POTIER
Revue de Chim. Miné 621,4,1967

ANNEXE I

A - PARTIE EXPERIMENTALE

I - Préparation des produits utilisés

L'acide et l'anhydride perchlorique sont préparés dans de bonnes conditions de sécurité par les méthodes de G. MASCHERPA (1) et de PAVIA (2).

Les transferts de Cl_2O_7 sont effectués avec un appareil de transvasement décrit par PAVIA (2) fonctionnant par aspiration du liquide à transvaser : la dépression est créée par une trompe à eau.

Précisons enfin que l'acide perchlorique a toujours été distillé dans les cellules, cette façon de procéder n'était pas dictée par des raisons de sécurité mais de très grande sensibilité à l'humidité de l'acide.

Remarque :

Signalons les grandes précautions accompagnant toute manipulation de Cl_2O_7 et des solutions de $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{HClO}_4$ du fait de leur sensibilité à la décomposition brutale sans raisons apparentes.

II - CELLULES ET APPAREILS UTILISES

Deux types de cellules de conductivités ont été utilisées pour faire les mesures, en fonction de la conductivité des solutions étudiées.

La cellule A a une petite constante, la cellule B une grande constante de cellule.

La cellule A fig 1, est constituée par un rodage mâle n°1 normalisé portant les électrodes : c'est une cellule classique où les électrodes sont entièrement rigides.

Le rodage femelle n°1, tube laboratoire, est à fond plat avec un diamètre légèrement supérieur à la section du tube dans sa partie inférieure,

afin de permettre l'introduction d'un petit barreau aimanté protégé par une enveloppe de verre. Ce dispositif assure par rotation l'homogénéisation de la solution pendant les mesures.

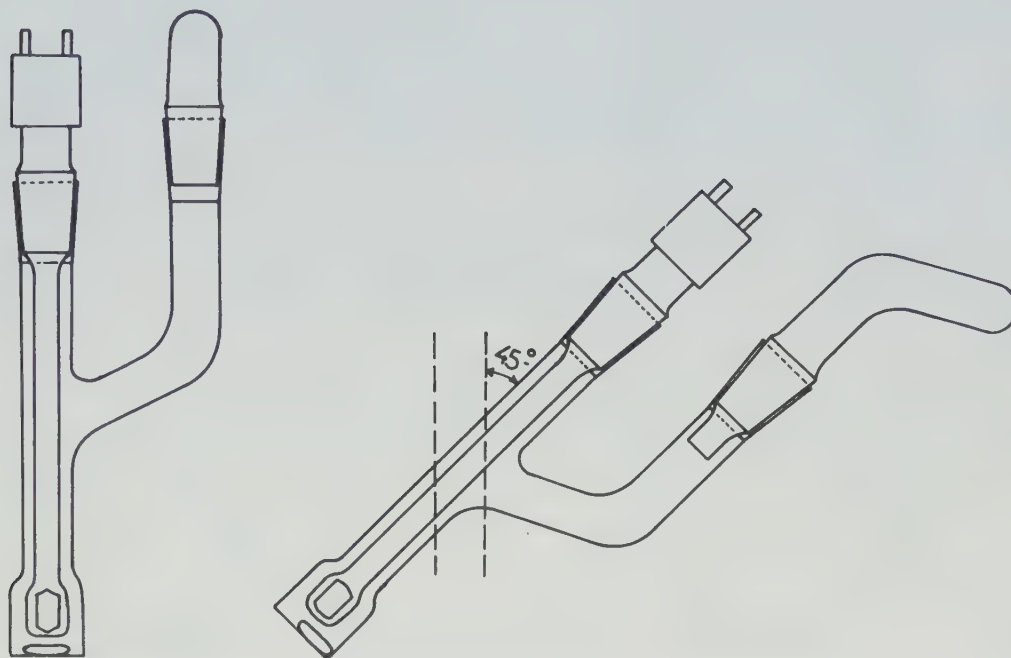


Fig. 1

A la partie supérieure de ce tube laboratoire, une branche latérale munie d'un rodage n°1 permet d'ajouter la quantité de produit dont on veut étudier l'effet sur la conductivité au moyen d'un rodage mâle à queue comme le montre la figure 1 b.

La cellule B, de type Jones, est une cellule de constante 100 fois plus grande. La constante est ajustée en jouant sur la longueur du tube et sa section. Si cette cellule est plus conforme à l'étude de solution très conductrice, de toutes façons plus correcte dans son principe, elle présente l'inconvénient de ne pas permettre une agitation continue de la solution en cours de mesure.

La boule B, de volume sensiblement égal au double du volume de la solution, permet d'effectuer une bonne homogénéisation du milieu compte tenu du fait qu'une tubulure relie les deux branches de la cellule, permettant un transfert rapide des solutions étudiées dans le sens cellule-boule et boule-cellule.

De plus le rodage de la branche qui porte la boule B est décalé de façon qu'une rotation de 90° dans le plan vertical permette ainsi le transfert du liquide étudié dans B, sans risque de mouiller le rodage R.

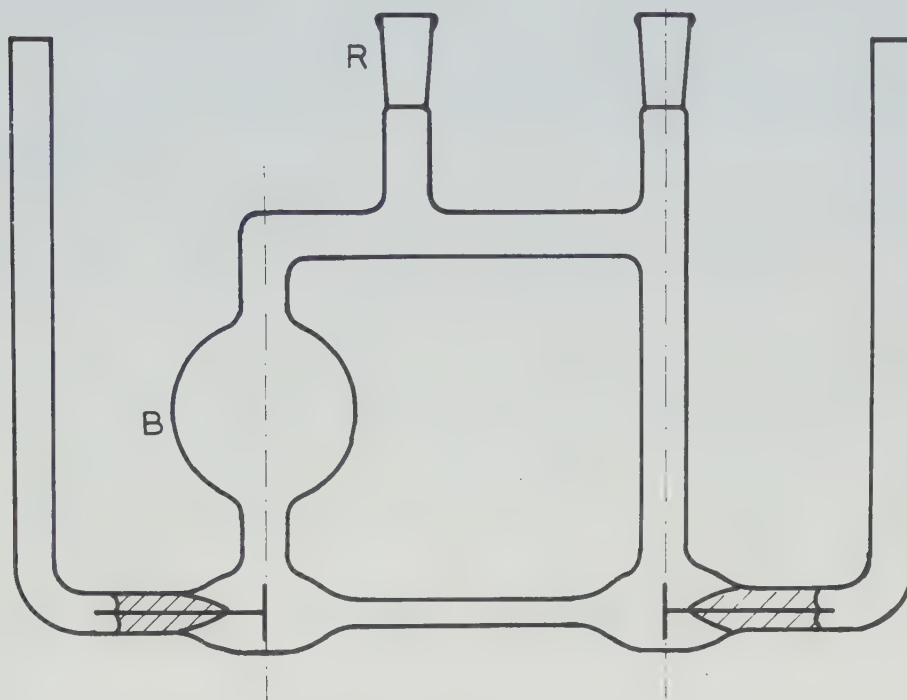


Fig. 2

Les cellules plongent dans un bain thermostaté à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ pendant les expériences. Quand on utilise la cellule A, celle-ci repose sur le fond de la cuve thermostatée de façon qu'un agitateur magnétique placé sous le bain entraîne la rotation du barreau.

Les cellules A et B utilisées sont étalonnées avec une solution de KCl N/10 selon les prescriptions de JONES et PRENDERGAST (3).

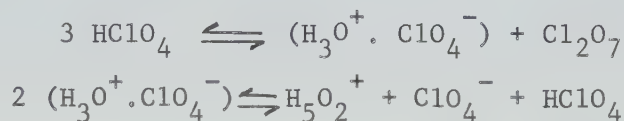
Enfin pour terminer, les mesures de conductivité ont été faites en enregistrant la résistance des cellules en fonction du temps avec un appareil Tacussel E P L 1 équipé d'un tiroir dimètre.

B - CALCUL

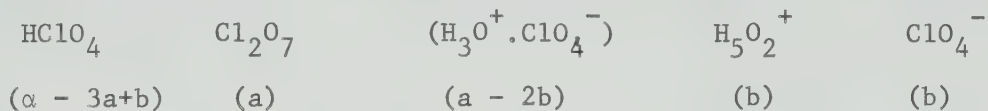
I - Mise en équation du système d'équilibre

Pour résoudre ce problème il faut rappeler que l'on part des deux équations de l'hypothèse (b) et des 2 constantes correspondantes K_1 et K_2 (4).

Ecrivons les équations d'équilibre explicites pour la composition 50% en mole de Cl_2O_7



Si on considère un litre d'acide perchlorique, le nombre de moles des différentes espèces est le suivant en posant $\alpha = \frac{1000d}{M}$



La somme des particules présentes est égale à

$$\alpha - 3a + b + a + a - 2b - b - b = \alpha - a + b$$

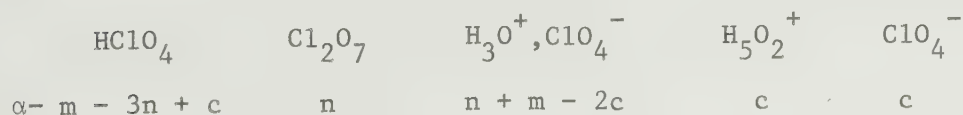
Les deux constantes d'équilibre s'écrivent :

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{a \cdot (a - 2b) \cdot (\alpha - a + b)}{(\alpha - 3a + b)^3} \\ K_2 &= \frac{b^2 (\alpha - 3a + b)}{(a - 2b) (\alpha - a + b)} \end{aligned} \quad (I)$$

De même écrivons les équations d'équilibre explicites pour une solution de composition inférieure à 50% en mole de Cl_2O_7 .

Supposons que l'on ajoute m molécules d'eau à un litre d'acide perchlorique.

Les concentrations des différentes espèces vont être :



La somme des particules présentes est égale à :

$$\alpha - m - 3n + c + n + n + m - 2c + 2c = \alpha - n + c$$

Les deux constantes d'équilibre s'écrivent :

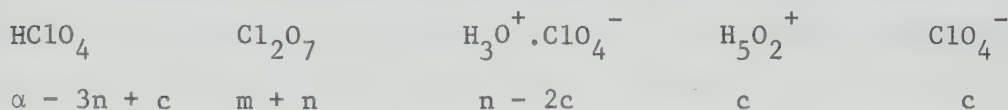
$$K_1 = \frac{n(n + m - 2c) (\alpha - n + c)}{(\alpha - m - 3n + c)^3} \quad (II)$$

$$K_2 = \frac{c^2 \cdot (\alpha - m - 3n + c)}{(\alpha - n + c) (n + m - 2c)^2}$$

Enfin traitons le cas des solutions de composition supérieure à 50% en mole d'anhydride perchlorique.

Supposons pour cela que l'on ajoute m molécules d'anhydride perchlorique à un litre d'acide perchlorique .

Les concentrations des différentes espèces vont être :



La somme des particules présentes dans la solution est :

$$\alpha - 3n + c + m + n + n - 2c + c + c = \alpha - n + m + c$$

Les deux constantes d'équilibre s'écrivent :

$$K_1 = \frac{(n - 2c) (m + n) (\alpha - n + c + m)}{(\alpha - 3n + c)^3} \quad (III)$$

$$K_2 = \frac{c^2 (\alpha - 3n + c)}{(\alpha - n + c + m) (n - 2c)^2}$$

Dans tous les cas, le problème mathématique consiste à calculer 2 inconnues n et c pour une valeur de m donnée. %

Il est facile de voir que pour une concentration nominale donnée la connaissance de n et c permet de calculer les concentrations de toutes les particules présentes dans le milieu.

Si l'on développe les calculs on aboutit à 2 équations qui ordonnées suivant les puissances de n, sont de la forme :

$$A.n^3 + (A'c + B')n^2 + (A''c^2 + B''c + C'')n + (A'''c^3 + B'''c^2 + C'''c + D''') = 0$$

$$E.n^3 + (E'c + F')n^2 + (E''c^2 + F''c + G'')n + (E'''c^3 + F'''c^2 + G'''c + H''') = 0$$

On aboutit à un système de deux équations à deux inconnues non linéaire de degré trois en n et c où les coefficients A, B, C, D, E, F, G, H sont des fonctions de α, m, K_1 et K_2 .

Résoudre un tel système par substitution, même sur ordinateur, est un problème très lourd et difficile à mettre en oeuvre.

On a préféré utiliser des méthodes issues du calcul numérique (dicotomie, méthode de NEWTON) pour résoudre le système sur IBM 360 - 40.

b) Résultats

A partir des résultats obtenus, on peut tracer pour les différentes valeurs de la composition nominale du milieu, les courbes représentant les concentrations des différentes particules présentes dans le milieu.

La figure 3 représente les courbes obtenues.

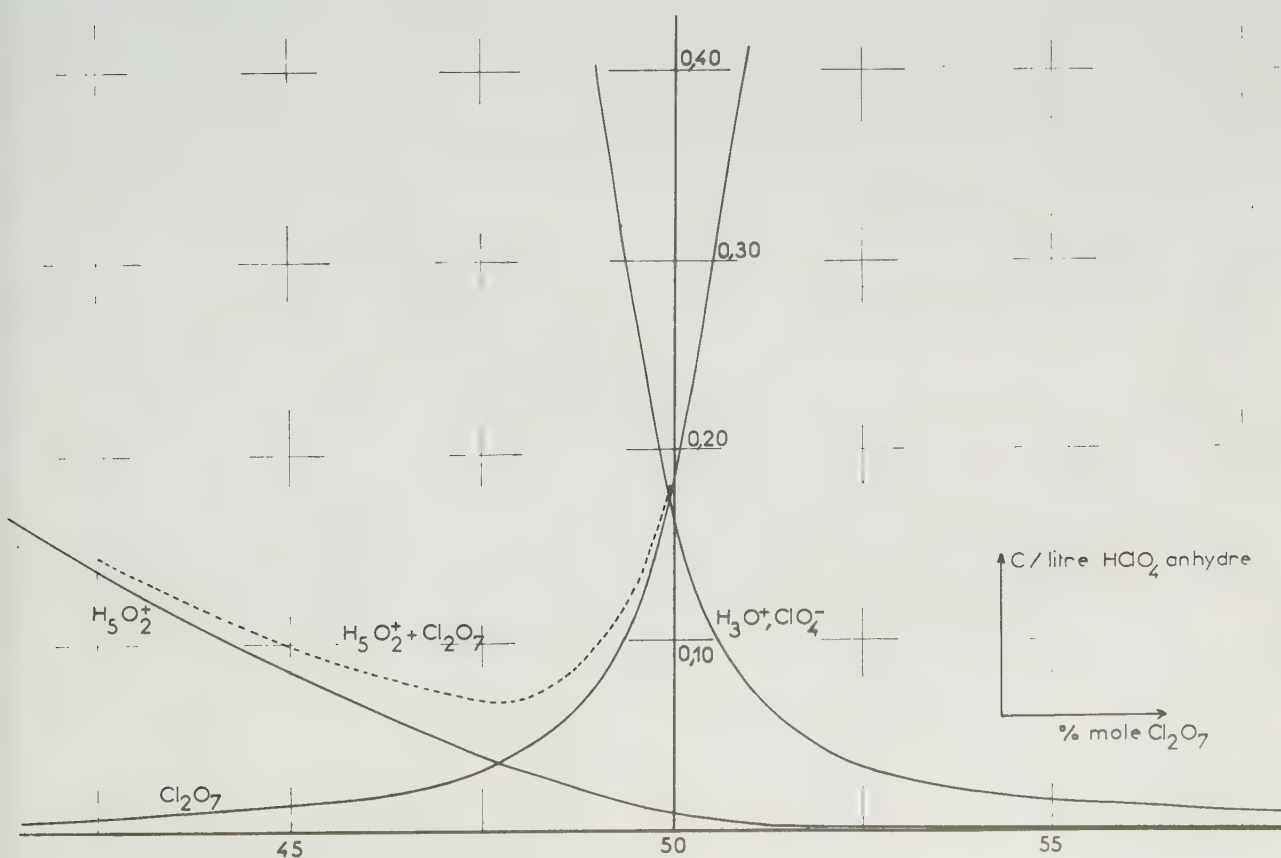


Fig. 3

*II - Résolution numérique du système d'équations sur ordinateur
IBM 360-40*

a) Principe :

On fixe la valeur de c et on résoud le système de 2 équations du troisième degré en n . Par une série de tests appropriés portant sur le signe de la différence n_1 et n_2 solution des équations de degré 3, une fois c fixé, la machine recommence la résolution pour une nouvelle valeur de c jusqu'à ce que la différence en valeur absolue $n_1 - n_2$ soit inférieure à une limite fixée.

Pour résoudre les équations du troisième degré, on a adopté aussi une méthode tirée du calcul numérique à savoir, la méthode des tangentes de NEWTON.

b) Mise en oeuvre :

Etant donné que nous avons choisi de résoudre l'équation du troisième degré par une méthode empruntée au calcul numérique, il était nécessaire de vérifier qu'il y avait une et une seule solution dans le domaine qui nous intéressait.

Pour toute une série de valeurs de m nous avons déterminé les deux courbes

$$n_1 = f(c)$$

$$n_2 = f(c)$$

Notons que l'intersection de ces deux courbes constitue la solution de notre problème.

La figure 4 suivante représente les diagrammes obtenus.

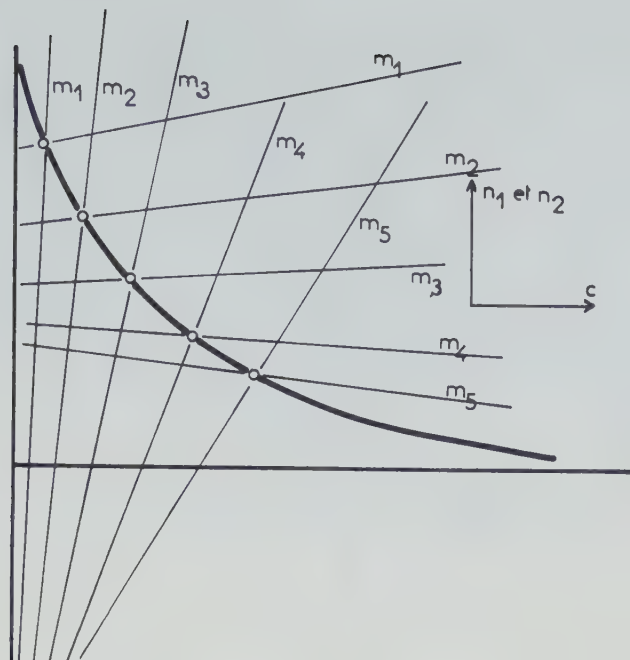


Fig. 4

Le programme qu'on a établi en langage FORTRAN IV niveau E, calcule la différence deux fois de suite pour deux valeurs c_1 et c_2 . Suivant le sens de variation des valeurs absolues le contrôle continue le calcul pour une valeur de $c_3 < c_2$ si $(n_1 - n_2)_1 - (n_1 - n_2)_2 \geq 0$ et inversement.

Pour plus de détail l'organigramme complet du calcul est représenté dans la figure 5.

La figure suivante représente l'organigramme du sous-programme qui intervient dans le programme principal.

C'est aussi ce sous-programme qui à titre de programme principal a servi à déterminer le diagramme de la figure 4.

Le détail de l'organigramme du sous-programme est donné dans la figure 6.

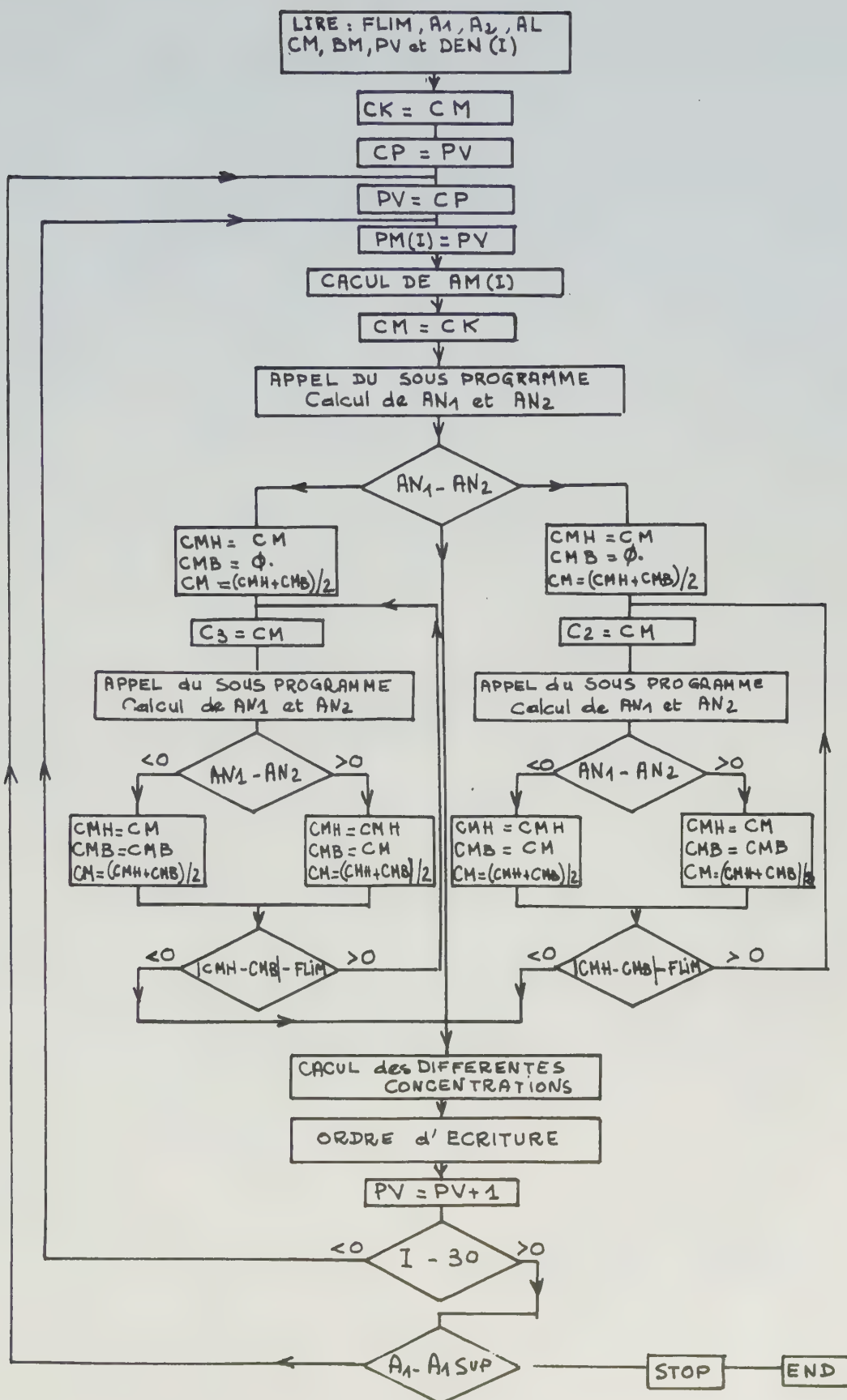


Fig. 5

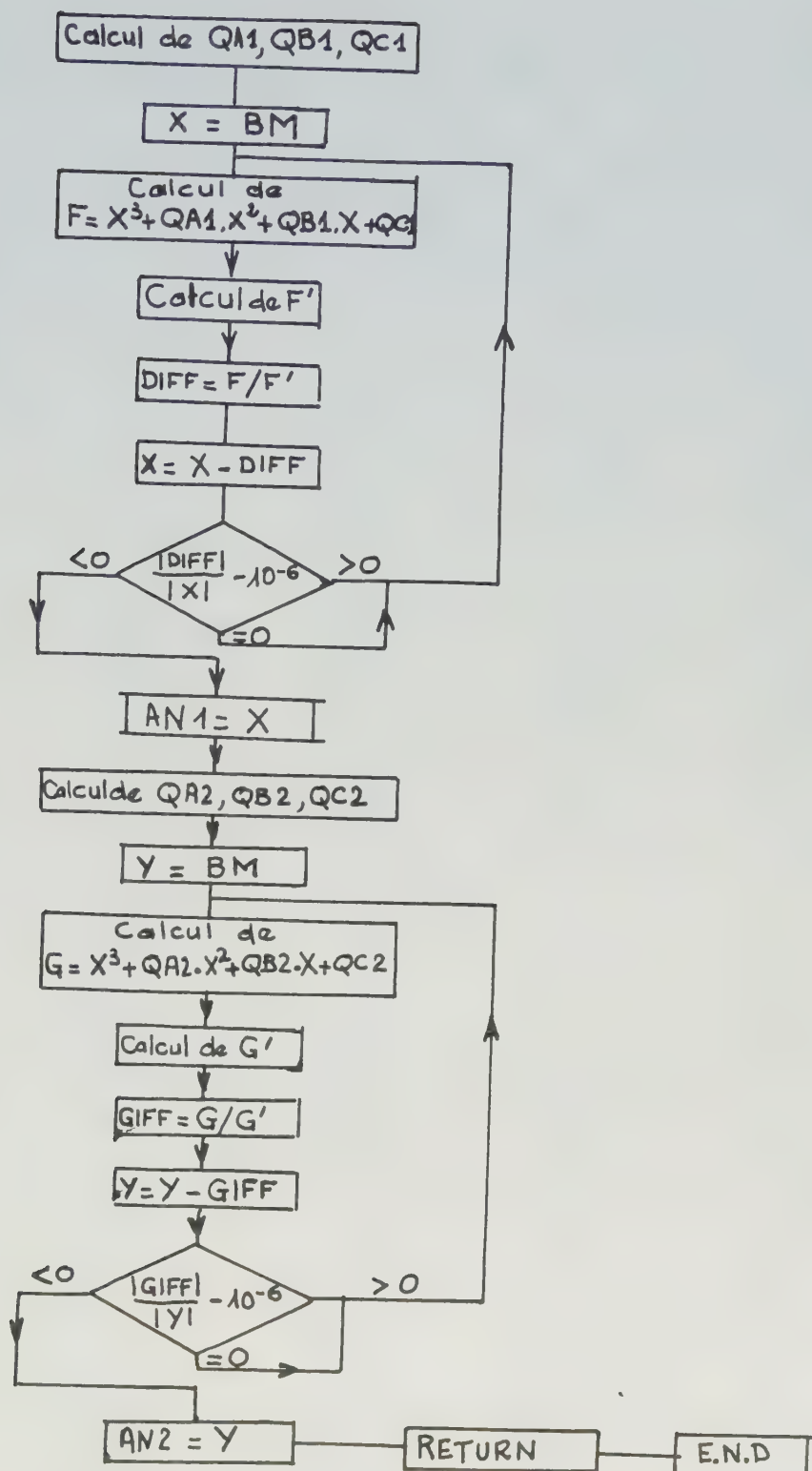


Fig. 6

Résultats

Concentrations exprimées en nombre de moles par litre de solvant
activité assimilée à la fraction molaire.

concentration en % molaire $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$	H_5O_2^+	$(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-)$	Cl_2O_7	H ClO_4	α_{HClO_4}
40,00	0,20260	3,98021	0,00379	13,33606	0,7523
40,50	0,18843	3,73858	0,00429	13,59090	0,7674
41,00	0,17487	3,50239	0,00483	13,89356	0,7820
41,50	0,16186	3,27150	0,00544	14,08221	0,7963
42,00	0,14938	3,04578	0,00616	14,31899	0,8104
42,50	0,13470	2,82509	0,00698	14,55004	0,8240
43,00	0,12589	2,60929	0,00793	14,77547	0,8374
43,50	0,11482	2,39828	0,00901	14,99536	0,85045
44,00	0,10416	2,19195	0,01029	15,20978	0,86319
44,50	0,09390	1,99022	0,01182	15,41872	0,87564
45,00	0,08401	1,79302	0,01364	15,62214	0,88778
45,50	0,07449	1,60031	0,01590	15,81988	0,89962
46,00	0,06631	1,41211	0,01868	16,01165	0,91114
47,00	0,04997	1,04971	0,02693	16,37490	0,9331
47,50	0,03981	0,87613	0,03331	16,54390	0,9435
48,00	0,03203	0,70861	0,04241	16,70100	0,9535
48,50	0,02469	0,54887	0,05620	16,84050	0,9626
49,00	0,01794	0,40048	0,07868	16,95068	0,9705
49,50	0,01209	0,27073	0,11787	17,00789	0,9763
50,00	0,00815	0,19023	0,20726	17,0902	0,9768
50,50	0,00494	0,10974	0,29666	17,17251	0,9763
51,00	0,00337	0,07469	0,43912	17,28554	0,9707
51,50	0,00247	0,05451	0,60150	17,35058	0,9633
52,00	0,00191	0,04206	0,77616	17,39071	0,9548
52,50	0,00154	0,03381	0,95935	17,41731	0,9458
53,00	0,00129	0,02800	1,14929	17,43602	0,9366
53,50	0,00110	0,02372	1,34511	17,44981	0,9271
54,00	0,00095	0,02045	1,54639	17,46039	0,9175
54,50	0,00083	0,01786	1,75292	17,46872	0,9078
55,00	0,00074	0,01578	1,96465	17,47543	0,8981
55,50	0,00066	0,01406	2,18158	17,48559	0,8883
56,00	0,00060	0,01263	2,40330	17,48950	0,8785
56,50	0,00054	0,01141	2,63140	17,49287	0,8686
57,00	0,00050	0,01037	2,86451	17,49579	0,8588
57,50	0,00045	0,00946	3,10328	17,49835	0,8489
58,00	0,00042	0,00867	3,34789	17,50059	0,8390
58,50	0,00039	0,00797	3,59851	17,50259	0,8291
59,00	0,00036	0,00736	3,85535	17,50439	0,8191
59,50	0,00033	0,00680	4,11863	17,50597	0,8092
60,00	0,00031	0,00630	4,38855	17,50743	0,7993

Résultats

Concentrations exprimées en mole par litre de solution

concentration en % molaire $H_2O - Cl_2O_7$	$H_5O_2^+$	(H_3O^+, ClO_4^-)	Cl_2O_7	$HClO_4$
40,00	0,19796	3,88905	0,003712	13,03062
40,50	0,18433	3,65715	0,00419	13,29489
41,00	0,17028	3,41070	0,00470	13,47726
41,50	0,15869	3,20739	0,00535	13,80625
42,00	0,14662	2,98951	0,00606	14,05444
42,50	0,13502	2,77607	0,00685	14,29756
43,00	0,12383	2,56652	0,00779	14,53331
43,50	0,11305	2,36143	0,008872	14,76495
44,00	0,10267	2,16065	0,01015	14,99260
44,50	0,09265	1,96376	0,01166	15,21376
45,00	0,08297	1,77087	0,01349	15,42917
45,50	0,07364	1,58216	0,01572	15,64043
46,00	0,06464	1,39754	0,01850	15,84639
46,50	0,05595	1,21711	0,02205	16,04661
47,00	0,04758	1,04113	0,02672	16,24107
47,50	0,03954	0,87000	0,03307	16,42829
48,00	0,03185	0,70451	0,04216	16,60443
48,50	0,02459	0,54643	0,05595	16,76567
49,00	0,01789	0,39924	0,07843	16,89846
49,50	0,01207	0,27030	0,11768	16,98099
50,00	0,00814	0,18893	0,20439	17,03602
50,50	0,00493	0,10776	0,29131	16,86241
51,00	0,00336	0,07202	0,42344	16,66818
51,50	0,00246	0,05161	0,56957	16,42942
52,00	0,00190	0,03911	0,72172	16,17093
52,50	0,00153	0,03007	0,87596	15,90336
53,00	0,00128	0,02511	1,03051	15,63406
53,50	0,00109	0,02089	1,18428	15,36333
54,00	0,00095	0,01768	1,33685	15,09453
54,50	0,00083	0,01516	1,48790	14,82764
55,00	0,00074	0,01315	1,63724	14,56321
55,50	0,00066	0,01151	1,78531	14,30562
56,00	0,00060	0,01014	1,93108	14,04692
56,50	0,00054	0,00900	2,07510	13,79209
57,00	0,00050	0,00803	2,21716	13,53965
57,50	0,00045	0,00719	2,35736	13,29042
58,00	0,00042	0,00646	2,48573	13,04438
58,50	0,00039	0,00583	2,63228	12,80154
59,00	0,00036	0,00528	2,76720	12,56257
59,50	0,00033	0,00479	2,90020	12,32602
60,00	0,00031	0,00435	2,90020	12,09323

ANNEXE II

METHODES EXPERIMENTALES

A - PRODUITS

a) Eau marquée

On utilisera comme traceur l'oxygène ^{18}O apporté par de l'eau. Au départ de la cinétique, c'est à dire au temps $t = 0$, l'oxygène ^{18}O se trouve concentré sur l'eau uniquement.

L'eau marquée utilisée est une eau enrichie à 5% de H_2^{18}O fournie par BIORAD.

b) Acide perchlorique

L'acide perchlorique employé est de l'acide anhydre préparé suivant la méthode de MASCHERPA déjà cité. Il possède un enrichissement isotopique normal.

c) Mélanges

A partir de ces deux produits de départ, les mélanges de concentration voulue sont réalisés dans l'appareil où se déroulera la cinétique d'échange. Pour éviter tout échauffement on opère à la température de l'air liquide.

La connaissance respective, des poids d'eau enrichie et d'acide perchlorique ordinaire permet de connaître avec précision la composition du milieu étudié dans le domaine (H_3O^+ , ClO_4^-), HClO_4 .

B - PRINCIPE

A des temps déterminés; il s'agit de mesurer le taux d'enrichissement en ^{18}O des groupes ClO_4^- (obtenus par précipitation de ClO_4^- , HClO_4 ou Cl_2O_7).

Donc on prélève des petites fractions de la solution constituant le mélange réactionnel placé dans un bain thermostaté à 25°C. Cette quantité d'acide est recueillie dans une solution de potasse à basse température. On peut admettre que la totalité des particules perchloriques passent sous la forme de KClO_4 . Le perchlorate de potassium résultant, sel peu soluble, est isolé par filtration, lavé à l'eau et séché à l'étuve.

De plus on est sûr que, dès que la prise d'échantillon est faite, donc que l'acide est transformé en sel de potassium, l'échange est bloqué et ne peut se poursuivre conformément aux résultats de HOERING, ISHIMORI et Mc. DONALD (5).

Ensuite on introduit, dans une nacelle en silice, un échantillon de 100mg environ de KClO_4 dans un four en silice. Là, l'échantillon sera décomposé par la chaleur, sous vide, suivant la réaction :



L'oxygène résultant de la décomposition, recueilli dans une ampoule, ù alors sera analysé par spectrométrie de masse sur un THN 204 ou sur un CH4 ATLAS WERKE en vue de déterminer le rapport ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

C - APPAREILLAGES UTILISES

Le principal problème expérimental à résoudre et le plus délicat est celui de pouvoir isoler à un instant précis une fraction du mélange réactionnel sans en altérer la composition malgré la très grande hygros-copité de l'acide perchlorique dans les régions étudiées.

Deux types d'appareil ont été utilisés.

a) Appareil A :

Le premier qui est le plus simple, est constitué d'un tube principal muni d'un rodage femelle n°1 et d'un tube annexe de section plus petite équipé d'un rodage femelle n°0. Ils sont reliés entre eux par deux petits tubes de verre de façon à pouvoir isoler dans le tube annexe une petite quantité ($0,5\text{cm}^3$) du mélange réactionnel. La figure 7 (a) donne le schéma de l'appareil.

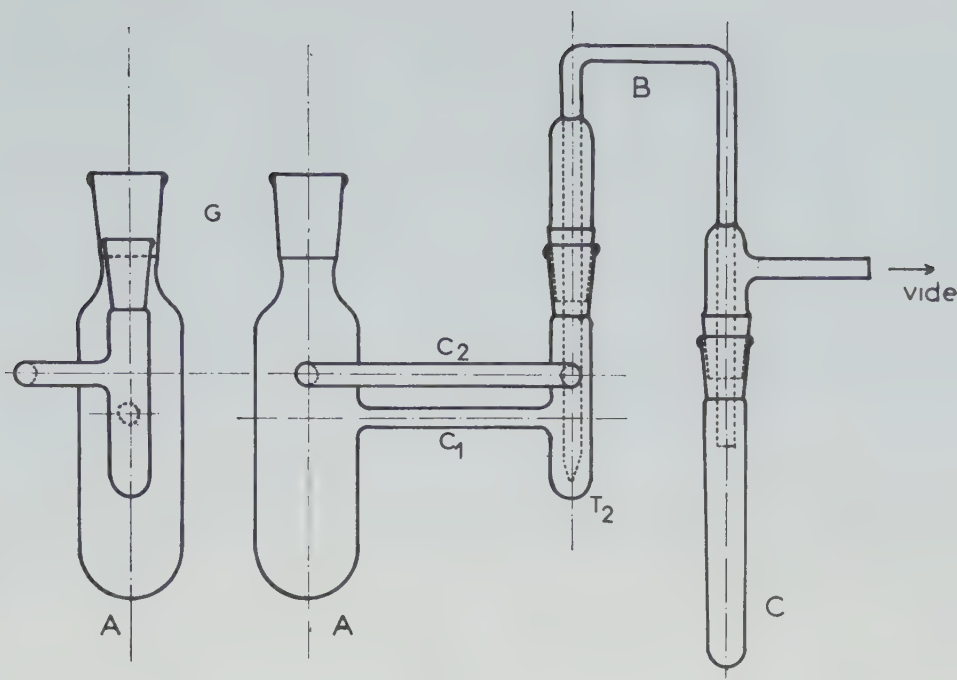


Fig. 7

Le tube principal sera donc incliné, de sorte que la quantité désirée de liquide s'écoule, alors, par le conduit C_1 dans le tube annexe T_2 de prélèvement, l'autre conduit C_2 assure une remise à la pression.

Une fois la quantité de solution isolée, par syphonage, le liquide est transféré dans un tube (C) contenant une solution de potasse. La partie (B) représente l'appareil de transfert.

Pendant l'expérience le tube principal portera en (G), un tube de garde à P_2O_5 qui viendra se fixer sur le rodage n°1, assurant ainsi une circulation d'air sec dans l'appareil pendant le syphonage, le tube annexe T_2 est fermé pendant l'expérience par un bouchon rodé qui est retiré pendant le transvasement et est remplacé *rapidement* par la partie (B).

Signalons le soin apporté à la réalisation de la pointe qui vient affleurer le fond du tube annexe T_2 de façon à aspirer toute la solution.

Si ce type d'appareil est de manipulation facile, il a un inconvénient: il oblige à faire, pour un transvasement, deux ouvertures de rodage. Or pour chaque expérience, il y a en moyenne dix prélèvements, ce qui entraîne vingt ouvertures de rodage et un détitrage de la solution mère même si on opère très rapidement.

b) Appareil B

Le deuxième appareil s'inspire dans son principe du premier. Mais les dix tubes annexes, ainsi que leur appareil de transvasement sont solidaires du réservoir central. La hauteur du réservoir est divisée en cinq paliers. Sur chaque palier, diamétralement opposés, débouchent deux conduits venant de tubes annexes. L'ensemble des dix conduits forment donc deux rampes hélicoïdales diamétralement opposées comme le montre la figure 8 suivante.

Pendant l'expérience, les deux premiers prélèvements se font avec les tubes annexes du niveau le plus bas; et ainsi de suite jusqu'au dixième prélèvement qui se fait en utilisant le tube ayant le conduit au plus haut niveau. Cette façon de procéder permet d'éviter toute contamination des tubes annexes lors du transfert de l'acide du réservoir central vers les tubes annexes.

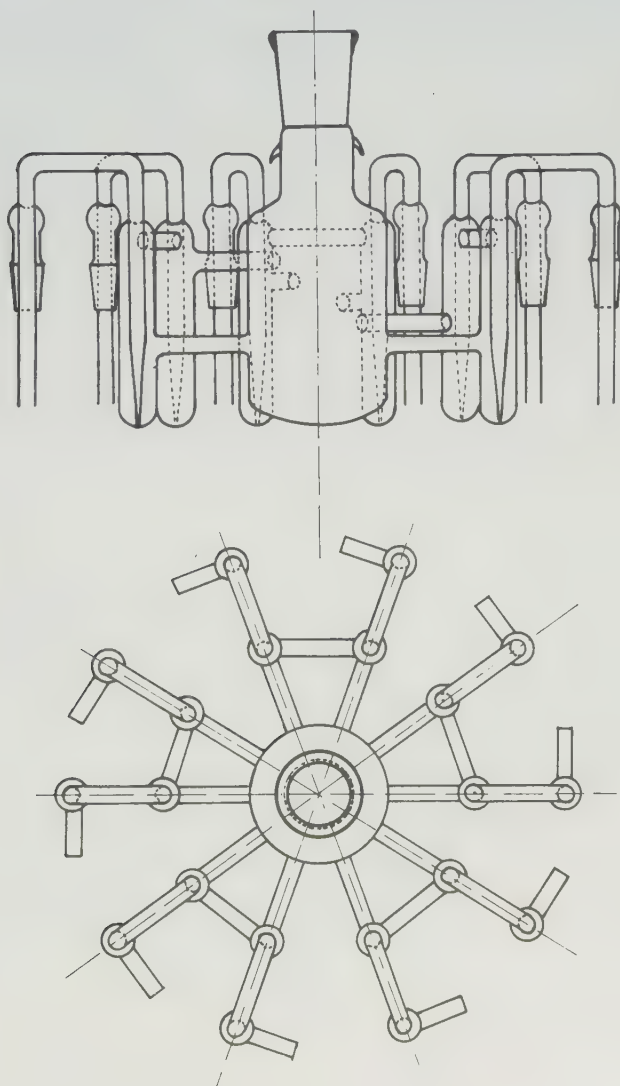


Fig. 8

De plus, pour fermer l'ensemble, on tire des pointes de verre très fines qui seront brisées juste au moment du prélèvement. Dès que celui-ci est terminé, la pointe est refermée. Dans ces conditions, tous les phénomènes d'hydratation sont limités au maximum.

c) Four de pyrolyse

La deuxième difficulté à résoudre est la pyrolyse dans de bonnes conditions de sécurité du perchlorate de potassium sec. A ce sujet, les données de la littérature divergent quant à la température de décomposition (6)(7)(8). On a donc suivi très rapidement la pression à l'intérieur du four à l'aide d'un manomètre à mercure pour plusieurs températures. On a choisi d'opérer à une température de 650°C qui donne une décomposition totale en 4 heures du perchlorate de potassium comme le montre la figure 9 suivante.

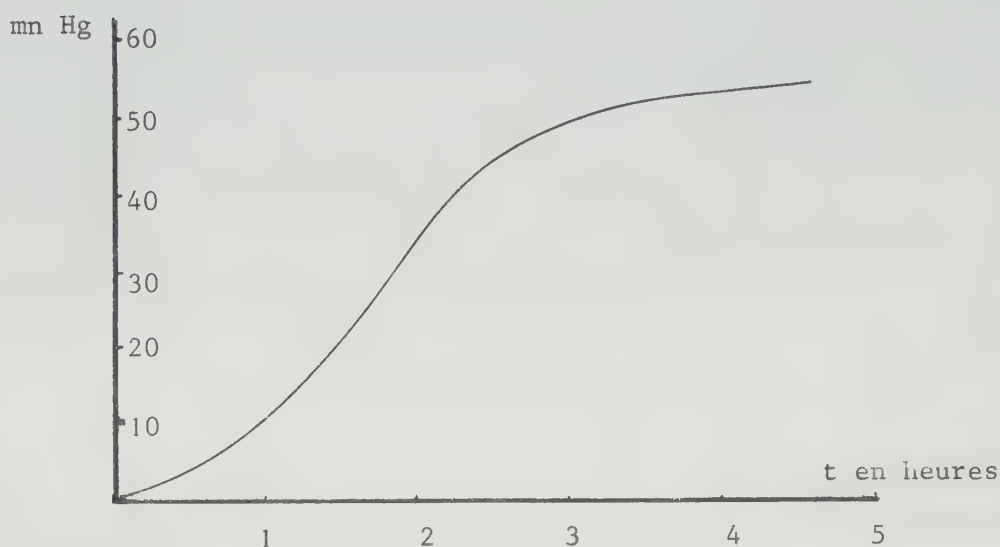


Fig. 9

Les conditions sont celles proposées par WINTERER (9). Le four de décomposition est un four ADAMEL CT 2HT. Il a été étalonné pour différentes positions du repère. La régulation est assurée par une barre de dilatation commandant un contacteur à mercure.

L'appareillage réalisé en silice est représenté sur la figure 10

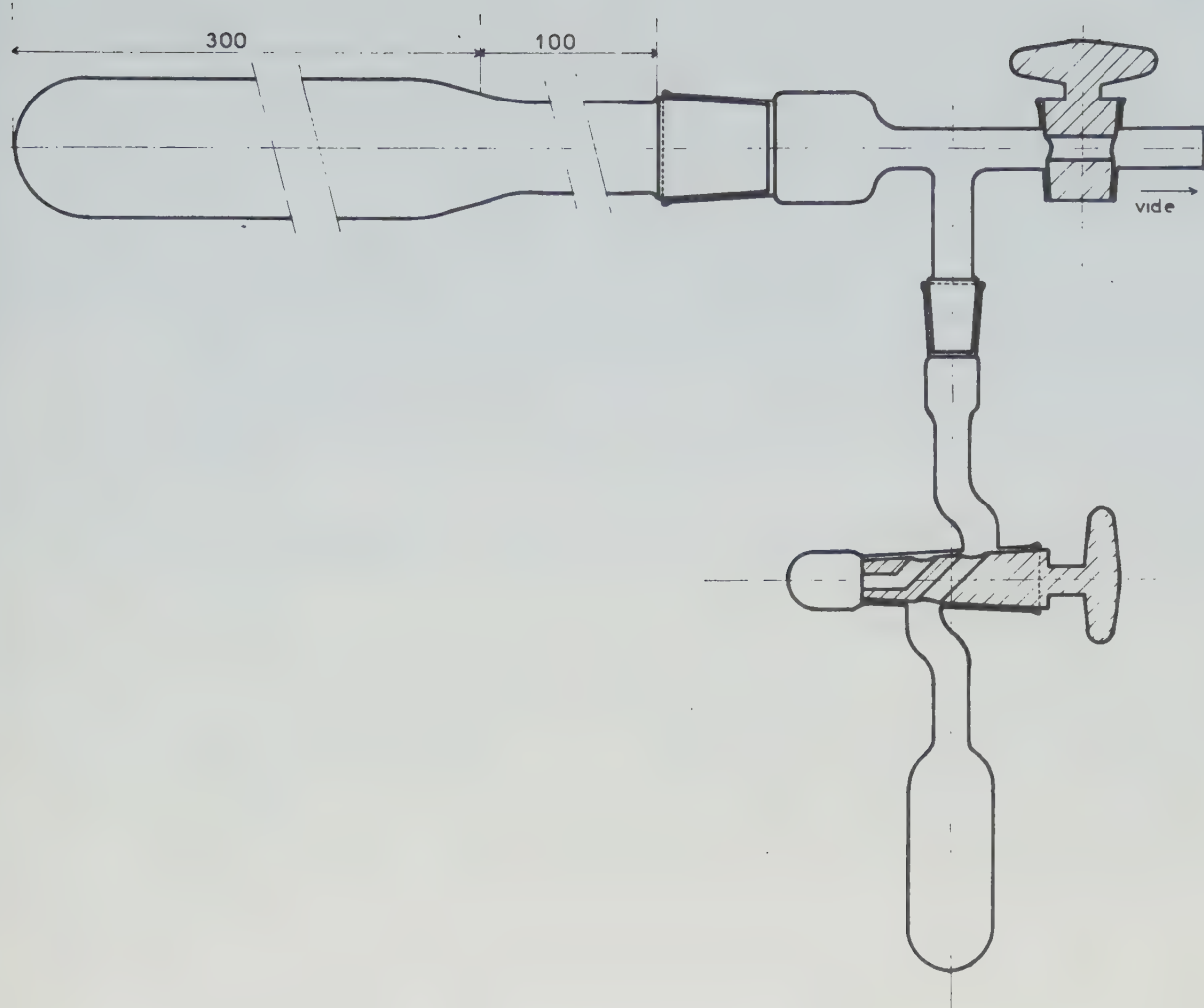


Fig. 10

Il se compose d'un tube en silice muni d'un rodage mâle n°2. Le rodage femelle correspondant porte un tube soudé perpendiculairement à son axe et muni d'un rodage mâle n°0 sur lequel vient s'adapter les ampoules de récupération et de stockage du gaz oxygéné libéré. Il est terminé par un robinet à vide qui permet de faire le vide à l'intérieur du four quand celui-ci est assemblé.

Le rodage n°2 a été introduit dans le but de faciliter le nettoyage de l'appareil.

Les ampoules de stockage sont équipées de robinets de haut vide comme le montre la figure 10 .

ANNEXE III

Cette étude a été faite à l'aide d'un Raman Laser He - Ne PH1 de la CODERG. Les cellules pour liquide qui ont été employées sont celles fournies par la CODERG. Elles sont de forme parallélépipédique ayant une contenance de 1 cm^3 . Sur leur partie supérieure sont soudés deux tubes terminés par des rodages n° 000 avec bouchons en téflon.

METHODES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ACIDE ANHYDRE

La méthode utilisée a été la suivante, on distille l'acide perchlorique dans un rodage n°1 qui plonge dans un dewar rempli d'air liquide. On place ensuite ce tube récepteur bouché dans un dewar rempli de carboglace où, à cette température (-78°C) l'acide repasse à l'état liquide.

La cuve Raman utilisée pour la mesure est placée dans un autre dewar plein de carboglace où elle est maintenue à la même température que l'acide.

En boîte à gants et à l'aide d'une seringue à embout de platine, on transvase l'acide dans la cellule Raman. L'opération est faite le plus rapidement possible de sorte que l'on puisse espérer ne pas avoir réchauffé l'acide et éviter ainsi une évolution notable de l'acide à étudier.

De même pour éviter toute perte de temps dans les divers réglages du spectrophotomètre Raman, ceux-ci sont réalisés à l'aide d'une deuxième cellule identique à la première, contenant un acide équilibré. On cherche à obtenir le maximum d'intensité sur la raie à 288cm^{-1} .

Cette opération terminée, la première cellule est retirée de la carboglace réchauffée le plus rapidement possible jusqu'à la température de la pièce et le premier spectre est enregistré à partir de 240cm^{-1} à un instant donné, la cellule n'étant plus déplacée on enregistre ensuite à des intervalles de temps déterminés le spectre dans le domaine de longueur d'onde choisi, toujours à la même vitesse et en partant toujours de 240cm^{-1} .

Il faut remarquer que l'utilisation d'une vitesse rapide de défilement des nombres d'onde fait que le temps d'enregistrement n'est qu'une partie infime du temps de réaction. La perturbation résultante est de ce fait tout à fait négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - G. MASCHERPA
Thèse, Montpellier, 1965
- (2) - A.C. PAVIA
Thèse, Montpellier, 1968
- (3) - JONES et PRENDERGAST
J. Am. Chem. Soc. 730,59,1939
- (4) - G. MASCHERPA, J. et A. POTIER
J. Chim. Phys. 190,1969
- (5) - T.C. HOERING, F.T. ISHIMORI et H.O. Mc-DONALD
J. Am. Chem. Soc. 3876,80,1958
- (6) - CRESPI et CAAMANO
Anal. Soc. Fis. Quim. 320,34,1936
- (7) - GLASNER et SINCHEN
Bull. Soc. Chim. 293,18,1950
- (8) - BIRCUMSHAW et PHILLIPS
J. Chem. Soc. 703,1953
- (9) - M. WINTERER
Thèse, Strasbourg, 1931

RESUME GENERAL ET CONCLUSIONS

Les recherches de ce laboratoire avaient permis de montrer qu'un ensemble de mesures de nature différentes pouvait être interprété par la présence au voisinage de l'acide perchlorique absolu des deux équilibres simultanés



Le fait déterminant du présent travail est la mise en évidence des particules Cl_2O_7 et ClO_4^- dans ces solutions, et la confirmation par spectroscopie quantitative des équilibres (1) et (2) ainsi que des constantes d'équilibre obtenues précédemment. Ceci est d'ailleurs confirmé de façon détournée par les expériences d'échange isotopique de ^{18}O et d'une façon moins absolue par les cinétiques autour de l'équilibre.

Mais c'est encore à l'approfondissement d'un problème posé antérieurement dans ce laboratoire qu'a été consacré l'essentiel de ce travail. On savait déjà que l'acide perchlorique fraîchement préparé avait une conductivité plus faible que l'acide en équilibre et BARRAL avait montré non seulement que la cinétique de cette mise en équilibre était du premier ordre mais aussi que sa constante de vitesse variait avec la concentration du milieu $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2\text{O}_7$, "autour de la composition HClO_4 ".

La première partie du présent travail a été consacrée à une étude expérimentale soignée des cinétiques de mise en équilibre suivies par conductivité.

La deuxième partie est partiellement consacrée à l'étude de ce même problème suivi par spectroscopie quantitative de Cl_2O_7 . Les constantes de vitesse sont les mêmes et ce sont les mêmes phénomènes que l'on suit par ces deux voies.

Expérimentalement les cinétiques de conductivité se traduisent par une loi de premier ordre la constante de vitesse apparente passe

par un minimum au voisinage de 48% en Cl_2O_7 . L'étude cinétique des expériences montre qu'elles sont, en fait, des cinétiques de relaxation suivies au voisinage de l'équilibre. Dans toutes les interprétations Cl_2O_7 joue un rôle prépondérant au-delà de HClO_4 alors que H_3O^+ , ClO_4^- ou H_5O_2^+ deviennent les responsables en deçà. On peut d'ailleurs écrire :

$$k_{\text{app}} = k_2(\text{H}_5\text{O}_2^+) + k_3(\text{H}_3\text{O}^+, \text{ClO}_4^-) + k_4(\text{Cl}_2\text{O}_7)$$

avec les valeurs :

$$k_2 = 1,06 \quad ; \quad k_3 = 0,047 \quad ; \quad k_4 = 0,062$$

Les expériences d'échange isotopique de l'oxygène faites ensuite dans le but de comprendre les cinétiques précédentes ont conduit à ce double résultat essentiel que la constante d'échange k_1 est une fonction de la concentration en Cl_2O_7 et que, de plus, le rapport $k_1/\text{Cl}_2\text{O}_7$ est pratiquement égal à k_4 de la mise en équilibre suivie en conductivité.

Il y a donc processus commun, et l'on doit admettre que celui-ci est l'hydrolyse réversible de Cl_2O_7 par une particule porteuse de proton. Ce résultat est lui aussi important, car il assimile l'hydrolyse de l'anhydride perchlorique aux hydrolyses organiques et fait mieux comprendre que l'ensemble des phénomènes observés est apparenté aux catalyses générales de la chimie organique.

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

